

明細書

重金属類による被汚染物の浄化方法及び装置

技術分野

[0001] 本発明は、重金属による環境汚染物の浄化技術に関し、特に鉛(Pb)、カドミウム(Cd)、水銀(Hg)などの重金属類を、土壤、汚泥、堆積物、廃棄物、焼却灰などの固体状被汚染物から、分離除去する浄化方法及び装置に関する。

[0002] また、本発明は、重金属類による環境汚染物の浄化技術に関し、特に鉛(Pb)、カドミウム(Cd)、スズ(Sn)、クロム(Cr)などの重金属類を、土壤、汚泥、堆積物、廃棄物、焼却灰などの重金属を含む固体状被汚染物、上記固体状汚染物からの溶出液、工業用水、排水、表流水、地下水、海水などの重金属を含む液体状被汚染物から分離除去する浄化方法及び装置に関する。

背景技術

[0003] 重金属で汚染された土壤を浄化修復する方法として、電気化学的手法を用いる方法が提案されている(日本特許出願公開公報:特開平11-253924号公報)。この方法によれば、汚染土壤を酸性溶媒と混合してスラリーを形成させ、汚染土壤から重金属イオンをスラリー(間隙水)中に抽出させた後に、重金属イオンを含むスラリーを濾過材により濾過しつつ直流電圧を印加して、濾過材により隔離形成されているカソード部に、スラリーから濾過された重金属イオンを移行させて、汚染土壤から重金属を分離する。

[0004] しかし、この方法では、カソード部とスラリーとが濾過材により隔離されているので、間隙水はアノード側から濾過材を通過してカソード側に流れ、スラリーはカソードの還元電位によって還元されることはなく、逆にアノードの酸化電位によって酸化的雰囲気中に維持される可能性が高い。そのため、鉛、カドミウム、水銀等の固体付着物のうち、鉄マンガン吸着態及び有機物結合態と呼ばれる難溶性の付着形態をとる画分(部分)を効率的に抽出できず、土壤中重金属類含有濃度を十分に低下させることができない、という問題がある。

[0005] また、焼却灰から重金属類を除去する方法として、汚染焼却灰をpH調整し、均一

なスラリーとした後、攪拌機及びカソード、アノードを具備する分離回収槽に導入して直流電圧を印加することにより、重金属を電極に付着させる方法が提案されている(日本特許出願公開公報:特開2002-126692号公報)。

[0006] しかし、この方法では、分離回収槽内に設けられたカソード及びアノードにスラリーが直接接触するので、アノードから発生する塩素、酸素ガスなどの影響によってスラリーを還元的雰囲気中に維持することができない。そのため、上述の鉄マンガン吸着態及び有機物結合態と呼ばれる難溶性の付着形態をとる画分を効率的に抽出できず、焼却灰中重金属類含有濃度を十分に低下させることができない、という問題がある。

[0007] さらに、焼却灰からの重金属類の除去方法として、汚染焼却灰を酸抽出した後に固液分離し、得られた抽出液に対して、陰極電位を段階的に低下させて電解を行うことにより、複数種の金属を段階的に析出させて重金属類を回収する方法が提案されている(日本特許出願公開公報:特開2002-173790号公報)。

[0008] しかし、この方法でも、酸抽出時に還元電位が印加されていないため、上述の難溶性の付着形態をとる画分を効率的に抽出できず、焼却飛灰中重金属類含有濃度を十分に低下させることができない。

[0009] また、この方法では、重金属類の水溶液中への抽出と水溶液からの分離を同時に行わざ2段階に分けて行っているため、抽出段階において水溶液中の重金属類濃度が上昇し、特に溶解度積の小さい重金属塩類を完全に溶解しきれない、という問題がある。さらに、間隙水中に高濃度の重金属類が溶解している状態で固液分離を行うため、固液分離後も残留する間隙水(スラッジ)に含まれる重金属類を焼却灰から除去できない、という問題もある。

[0010] これらの従来の方法は、酸を用いて重金属類を溶出させ、次いで溶出した重金属類を電極電位差によって移動及び/又は析出させる反応を利用するものである。上記何れの方法においても、カソードの還元電位によって固体状被汚染物を還元的雰囲気に維持して、重金属類の溶出を促進させる、という思想は開示も示唆もされていない。

[0011] さらに、これらの方法では、重金属類を十分に溶出させるには、難溶性物質として

溶解度積の制限を受けるために溶媒としての液相の体積を大きくとることが必要で、その結果、処理装置全体の体積が大きくなり、装置の小型化が難しいという問題があった。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0012] 本発明の目的は、土壌、汚泥、堆積物、廃棄物、焼却灰等の固体状被汚染物から、重金属類の難溶性の画分(部分)まで確実に除去し、固体状被汚染物中重金属類含有濃度そのものを低下させ、将来にわたって汚染リスクを排除することができる固体状被汚染物の浄化方法及び装置を提供することにある。
- [0013] また、本発明の目的は、カソードへの重金属類の析出及び堆積が、カソードに付与されるスラリーの剪断力によって阻害されることを防止して、より効率的に土壌、汚泥、堆積物、廃棄物、焼却灰等の固体状被汚染物から重金属類を除去する固体状被汚染物の浄化方法及び装置を提供することにある。
- [0014] さらに、本発明の目的は、隔膜でカソード区域とアノード区域を分離し、カソードに重金属類を含む固体状または液体状の被汚染物を接触させることによって重金属を除去する方法及び装置であって、大型の装置であっても効率よく被汚染物から重金属類を除去することができる実用的で効率の良い隔膜の形状及び電極の配置を特徴とする被汚染物の浄化方法及び装置を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0015] 本発明者らは、鋭意研究の結果、従来方法と異なり、重金属類で汚染された固体状被汚染物を還元的雰囲気及び強酸性もしくは強アルカリ性雰囲気の共存下に維持することにより、固体状被汚染物に含まれる重金属類を溶出させることができ、固体状被汚染物から重金属類の難溶性の画分(部分)までを除去することができるることを知見して、本発明をなしたものである。
- [0016] 一般に、重金属類は、固体状被汚染物中において、イオン交換態、炭酸塩結合態、鉄マンガン吸着態又は有機物結合態などの形態で存在している。これらの形態のうち、イオン交換態で存在する重金属類は、強酸性もしくは強アルカリ性雰囲気下では、腐食域に入り、水溶出濃度が高められる。一方、炭酸塩結合態、鉄マンガン吸着態

及び有機物結合態などの形態で存在する重金属類は、強酸性もしくは強アルカリ性雰囲気下であってもなお溶解度が低く、溶出しにくい。これら難溶性の形態で存在する重金属類をさらに還元的雰囲気下に供することで、腐食域に移行させ、水への溶解度を増加させることができる。

[0017] 本発明者らは、還元電位を供給するカソード電極とアノード電極との間に隔膜を位置づけて、カソード電極を含むカソード区域と、アノード電極を含むアノード区域と、に隔離させて、固体状被汚染物をカソード区域に供給して、カソード電極と接触させるが、アノード電極には接触させないことで、重金属類を含む固体状被汚染物を還元的雰囲気下(すなわち、酸化力のある物質が存在しない雰囲気下)に維持することができ、同時にカソード電極表面への重金属類の電解析出を行うことができるこを知見した。重金属類がカソード電極表面に析出して間隙水中から除かれることにより、溶解度積の低い重金属塩類も順次溶解するようになり、抽出効率を更に高めることができる。

[0018] また、汚染重金属が水銀である場合には、カソード電極表面から発生する水素ガス及び／又は窒素ガスを槽内に供給して曝氣することにより、水銀イオンが還元されて生じる揮発性の0価水銀が水素ガス及び／又は窒素ガスに随伴して容易に気相へ移行するので、間隙水中から分離することができる、ことをも知見した。

[0019] かかる知見に基づき、本発明者らは、固体状被汚染物質全般を対象として、電解反応槽中のアノードとカソードとを隔膜で分離し、カソード区域には処理対象物である重金属類を含む固体状被汚染物と、酸性物質又はアルカリ性物質とを加えることによってpH3以下又は12以上として、さらに還元的雰囲気とすることで、重金属類を効果的に固体状被汚染物及び間隙水から分離する方法及び装置を提案する。この方法では、カソード(還元極)において、固体状被汚染物に含まれる重金属類を還元して溶出させる反応と、カソードへ重金属類を析出させる反応が並行して行われる。カソードの還元電位によって固体状被汚染物を還元的雰囲気に維持して重金属類の溶出を促進させるので、強酸性、又は強アルカリ性条件下においても溶出しないような重金属類の難溶性の画分まで溶出させることができ、重金属類を効果的に固体状被汚染物及び間隙水から分離することができる。

[0020] ところで、この方法では、カソードで固体状被汚染物に含まれる重金属類を還元することによって重金属類イオンを溶出させる反応と、カソードへの重金属類の析出反応と、同時に行わせている。このため、電解反応槽内では、固体状被汚染物と電極とができるだけ接触することが必要であり、固体状被汚染物をスラリー状にして十分に搅拌し、電極に接触させている。そのために、カソードは絶えずスラリーの流れによって生じる剪断力にさらされ、カソードに析出した重金属類が剥離する現象や、カソードの摩耗現象が生じることが確認された。

[0021] そこで、本発明者らは、銳意研究の結果、重金属類で汚染された固体状被汚染物を還元的雰囲気及び強酸性もしくは強アルカリ性雰囲気の共存下に維持して固体状被汚染物質から重金属類を電解析出反応で電極上に析出させる際に、固体状被汚染物質を含むスラリーによって電極に付与される剪断力を減少もしくは排斥することによって、電極上への重金属類の析出をより効率的に行うことができることを知見し、カソードに析出した重金属類が剥離する現象や、カソードの摩耗現象を減少させ、より効率的に重金属類を固体状被汚染物及び間隙水から分離する方法及び装置をも提案する。

[0022] また、カソードに所定量の重金属類が析出した時にカソードを交換するために電流を止めるが、その際にカソード電極に析出した重金属類が再溶解する問題や、アノード側へ重金属類イオンが移動して反応の再開が遅れるなどの問題が確認された。そこで、本発明は、反応槽内に設けるカソードを複数とすることにより、各カソードに異なる役割分担をさせたり、一方の作用が不調であったり交換や保守を行う場合でも装置の稼動を継続することができる、より効率的な重金属類を固体状被汚染物及び間隙水から分離する方法及び装置をも提案する。

[0023] さらに、実際に土壤などの被汚染物を浄化する装置を構築した場合、現実的な浄化期間内に処理を完了するために反応槽の容積を大きくせざるを得ず、例えば汚染土壤処理を想定した場合 $10m^3$ 以上の容積が必要となることが一般的である。このような大きな反応容器に平膜型の隔膜を適用すると、電極と膜間の距離及び/または電極と反応液(またはスラリー)間の距離が大きくなってしまい、反応速度及び除去効率が低下することが確認された。この問題を避けるために反応槽を縦に扁平な形とし、

隔膜を介して横に積層することによって上記の距離を短くする方法も考えられるが、巨大な平膜を何枚も使用することは膜の膨潤による漏れの危険性を増し、また膜の補修や交換も困難であることから現実的ではない。本発明者らは、重金属類を含む固体状または液体状の被汚染物を浄化する方法において、アノードを反応槽中に配置した底部の閉じた円筒形、箱状または袋状の隔膜の内部に配置し、カソードを隔膜の外部に配置することによって大型の実装置においても電極と隔膜間の距離及び/または電極と反応液(またはスラリー)間の距離を十分小さく維持することが可能であり、好ましい汚染物除去効率が得られるとともに隔膜の補修や交換も容易になることを知見し、実用的で効率の良い隔膜の形状及び電極の配置を有する被汚染物の浄化方法及び装置をも提案する。

[0024] 本発明の第1の側面によれば、重金属類を含む固体状被汚染物から重金属類を除去する方法であって、該固体状被汚染物からの重金属類イオンの溶出工程と、該溶出した重金属類イオンを該固体状被汚染物及び間隙水から分離させる分離工程と、を同一の容器内で並行して行い、該重金属類イオンの溶出及び分離が完了するまで、該固体状被汚染物を還元的雰囲気及び強酸性もしくは強アルカリ性雰囲気の共存下に維持することを特徴とする固体状被汚染物の浄化方法が提供される。

[0025] より詳細には、固体状被汚染物中にイオン交換態、炭酸塩結合態、鉄マンガン吸着態又は有機物結合態などの形態で存在している重金属類を、カソード電極により提供される還元的雰囲気下で十分な量の酸性水溶液又はアルカリ性水溶液と接触させることにより、イオン交換脱着させて、水溶液中に溶出させ、カソード電極表面へ電解析出させるかあるいは水銀の場合には曝気除去することにより、重金属類を固体状被汚染物から除去するものである。本発明においては、重金属類の固体状被汚染物からの溶出と分離が单一の槽内で完結するため、後処理の固液分離工程においてはスラリーを還元的雰囲気に維持する必要がない。また、重金属類は、カソード表面に析出して間隙水から除かれることにより、溶解度積の低い重金属類も順次溶解することになり、抽出効率をさらに向上させることができる。

[0026] 本発明により浄化することができる固体状被汚染物としては、土壤、汚泥、堆積物、廃棄物、焼却灰、ヘドロなどの重金属類を含む固体状被汚染物を好ましく挙げること

ができる。また、本発明により分離除去される重金属類としては、鉛(Pb)、カドミウム(Cd)、水銀(Hg)などを好ましく挙げることができる。

[0027] 本発明において用いる還元的雰囲気は、カソード電極電位の調整により形成されることが好ましい。

[0028] カソード電極電位の調整は、水素標準電極に対して-0.16V以下、より好ましくは-0.25V以下のカソード電極電位となるようを行うことが好ましい。カソード電極電位の調整による還元的雰囲気の提供は、アノード電極、隔膜、参照電極及びカソード電極の組み合わせにおいて、隔膜をアノード電極とカソード電極の間に配置することにより行うことができる。この場合、隔膜を介してアノード電極側より酸が供給されるので、多量の酸を供給する必要性を排除することができる、という利点がある。

[0029] 本発明において用いることができるカソード電極としては、導電性があり、固体状被汚染物を含むスラリーとの摩擦による損耗が小さく、汚染重金属類よりも高い標準電極電位を持つものであることが好ましく、例えば、グラッシーカーボン(東海カーボン製)、銅、チタン、チタンコート金属などを挙げることができる。カソード電極は、重金属を電解析出させるために広い表面性を持つことが好ましく、例えば繊維状又は網目状の構造を持つことが好ましい。

[0030] 本発明において用いるアノード電極は、固体状被汚染物を酸化的雰囲気に曝すことのないように、固体状被汚染物と直接接触せずに通電することができる構成にすることが好ましい。本発明において用いることができるアノード電極は、導電性があり、強酸性(好ましくはpH3以下)もしくは強アルカリ性(好ましくはpH12以上)水溶液中の耐性があり、陽極腐食に対する耐性があることが好ましく、例えば、ファーネスブラック、グラファイト、チタン、チタンコート金属などを挙げることができる。

[0031] 本発明において隔膜は、カソード電極とアノード電極との間に位置づけられ、カソード電極を含むカソード区域とアノード電極を含むアノード区域とを隔離する。

[0032] 本発明において用いることができる隔膜としては、水溶液中の特定のイオン以外の物質の移動を制御する機能を有する隔膜であって、イオン交換を行ってアノード電極及びカソード電極間の回路を閉じる機能を有し、且つ塩素ガス、酸素ガス、溶存塩素、溶存酸素などの透過を防止してカソード区域の還元的雰囲気を維持する機能を

有する隔膜を挙げることができる。具体的には、スルホン酸基を有するフッ素樹脂系イオン交換膜(陽イオン交換膜)を好ましく挙げることができる。スルホン酸基は、親水性があり、高い陽イオン交換能を有する。

[0033] また、より安価な隔膜として、主鎖部のみをフッ素化したフッ素樹脂系イオン交換膜や、芳香族炭化水素系イオン交換膜も利用することができる。このようなイオン交換膜としては、例えばIONICS製NEPTON CR61AZL-389、トクヤマ製NEOSEPTA CM-1又は同CMB、旭硝子製Selemlion CSVなどの市販製品を好ましく用いることができる。

[0034] また、アノード電極と固体状被汚染物質とを隔離するために用いる隔膜としては、陰イオン交換膜を用いることもできる。具体的には、アンモニウムヒドロキシド基を有するヒドロキシドイオン交換膜を好ましく挙げることができる。このような陰イオン交換膜としては、例えば、IONICS製NEPTON AR103PZL-389、トクヤマ製NEOSEPTA AHA、旭硝子製Selemlion ASVなどの市販製品を好ましく用いることができる。

[0035] さらに、本発明において用いることができる隔膜としては、官能基を有しないMF(マイクロフィルタ)、UF(ウルトラフィルタ)膜やセラミック、アスベストなどの多孔質濾材、ナイロン、ポリエチレン、ポリプロピレン製の織布等を用いることができる。これらの官能基を有しない隔膜は、孔径が5μm以下で、非加圧条件でガスを透過しないものが好ましく、例えば、Schweiz Seidengazefabrik製のPE-10膜、Flon Industry製のNY1-HD膜などの市販品を好ましく用いることができる。

[0036] 本発明において用いる強酸性雰囲気は、固体状被汚染物の間隙水のpHが3以下であることが好ましく、2以下であることがより好ましい。このような強酸性雰囲気とすることで、土壤中に存在する硫化鉄などの影響を排除することができる。本発明における強酸性雰囲気は、固体状被汚染物に、酸を添加することにより形成することができる。添加することができる酸としては、塩酸、有機酸、例えば、メタンスルホン酸、ギ酸、酢酸、クエン酸、シュウ酸、テレフタル酸などを好ましく挙げることができる。

[0037] 本発明において用いる強アルカリ性雰囲気は、固体状被汚染物の間隙水のpHが12以上であることが好ましく、13以上であることがより好ましい。本発明における強アルカリ性雰囲気は、固体状被汚染物に、アルカリ性物質を添加することにより形成す

ることができる。添加することができるアルカリ性物質としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどを好ましく挙げることができる。

[0038] 一般に、重金属類は、強アルカリ性雰囲気下よりも強酸性雰囲気下で、より溶出しやすい。しかし、除去すべき固体状被汚染物の性質によっては、強酸性雰囲気よりも強アルカリ性雰囲気の方が、好ましい場合もある。例えば、固体状被汚染物が鉄を大量に含む土壌である場合には、強酸性雰囲気下では鉄が溶出して電極を被覆したり、閉塞などの問題を生じるかもしれないので、強アルカリ性雰囲気とすることが好ましい。さらに、固体状被汚染物の状態によっては、酸性物質もしくはアルカリ性物質の添加を要しない場合もある。固体状被汚染物が焼却灰である場合には、焼却灰が強アルカリ性であるから、アルカリ性物質を添加するまでもなく、強アルカリ性雰囲気を形成できる。

[0039] 本発明においては、さらに、浄化すべき土壌などの現場の条件に応じて、固体状被汚染物に、重金属類の溶出及び水溶液中での安定化に寄与する界面活性剤、錯イオン形成剤及びキレート剤、固体状被汚染物のpH変動を抑制する緩衝剤、還元的雰囲気を維持する電子供与体及び還元剤、及びこれらの組み合わせから選択される物質を添加してもよい。これらの添加剤としては、例えば、界面活性剤としてSDS(ドデシル硫酸ナトリウム)及びカチオン界面活性剤、錯イオン形成剤としてクエン酸、シユウ酸、及び乳酸、キレート剤としてEDTA(エチレンジアミン四酢酸)及びNTA(ニトリロ三酢酸)、緩衝剤としてリン酸緩衝液、トリス緩衝液及び塩酸-塩化カリウム緩衝液、電子供与体として水素、糖、有機酸(塩)、アルコール、各種有機排水、アスコルビン酸、DTT(ジチオスレイトール)、クエン酸チタニウム、鉄粉及びグラニュール鉄などを好ましく挙げることができる。錯イオン形成剤やキレート剤を添加する場合には、重金属類がカソード電極表面へ電解析出する電位が低下する可能性があるので、予備試験を行って適当な電位を設定することが必要である。

[0040] 本発明において、重金属類イオンの分離工程は、カソード表面への重金属類の析出工程を含み、この際、固体状被汚染物を少なくとも含むスラリーによりカソード表面に作用する剪断力によって重金属類の析出が阻害されないよう、スラリーの流れをカソード表面に作用する剪断力を低減するように整流又は抑制する条件下で、前記重

金属類を該カソード表面上に析出させることが好ましい。

[0041] この態様では、重金属類を含む固体状被汚染物から重金属類を除去する方法であつて、該固体状被汚染物を少なくとも含むスラリーによりカソード表面に作用する剪断力によって重金属類の析出が阻害されない条件下で、該固体状被汚染物を強酸性もしくは強アルカリ性雰囲気及びカソード電極電位の調整により提供される還元的雰囲気の共存下に維持し、該重金属類を該カソード表面上に析出させることを特徴とする固体状被汚染物の浄化方法が提供される。

[0042] 本態様においては、重金属類を含む固体状被汚染物から形成されるスラリーによりカソード表面に作用する剪断力によってカソード表面での重金属類の析出が阻害されない条件に維持するので、カソード表面に析出した重金属類の剥離や、カソードの摩耗などが防止される。

[0043] 本態様において、重金属類を含む固体状被汚染物は、含有されている重金属類がイオンとして溶出するように、スラリーとして処理されることが好ましい。このスラリーには、固体状被汚染物を強酸性もしくは強アルカリ性雰囲気に維持するために、酸性又はアルカリ性物質が少なくとも含まれている。固体状被汚染物が焼却灰である場合など、アルカリ性物質又は酸性物質を含む場合を除いて、スラリーを形成する際に酸性物質又はアルカリ性物質を添加することが好ましい。

[0044] 本態様において用いることができる酸性物質としては、塩酸、有機酸、例えば、ギ酸、酢酸、クエン酸、シュウ酸、テレフタル酸などを好ましく挙げることができる。これらの酸性物質を含むスラリーは、好ましくは固体状被汚染物の間隙水のpHが3以下、より好ましくは2以下の強酸性雰囲気に維持される。このような強酸性雰囲気とすることで、土壤中に存在する硫化鉄などの影響を排除することができる。

[0045] 本態様において用いることができるアルカリ性物質としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどを好ましく挙げることができる。これらのアルカリ性物質を含むスラリーは、好ましくは固体状被汚染物の間隙水のpHが12以上、より好ましくは13以上の強アルカリ性雰囲気に維持される。

[0046] 本態様においては、カソード電極電位を調整して重金属類を含む固体状被汚染物を還元的雰囲気に維持して、カソード表面に重金属類を析出させる。このため、重金

属類を含むスラリーをカソードと接触状態に維持して、電解析出反応を生じさせることが必要である。

[0047] カソード表面に重金属類が析出する速度 K_0 は、重金属類イオンの拡散物質移動速度 K_D と、カソード表面析出速度 K_R によって、下記関係式のように決定される。

[0048] [数1]

$$1/K_0 = 1/K_D + 1/K_R$$

[0049] カソード表面析出速度 K_R は、重金属類イオンの種類及び温度によって決定され、例えば、鉛の場合には30~40°Cの範囲の温度、鉛以外の重金属類では25~80°Cの範囲の温度とすることが好ましい。一般に、温度が高いほどイオン拡散速度が大きくなり、高電流密度(例えば11.48A/m²)に達するまで重金属類をカソード表面に析出させることができるが、析出した結晶粒が過大に成長しやすく、水素過電圧が低下して水酸化物が生成しやすくなるので、上記範囲の温度とすることが有利である。

[0050] 拡散物質移動速度 K_D は、スラリー形成槽内の攪拌状態及び温度に比例するので、スラリーを十分に攪拌する必要がある。しかし、スラリーを攪拌すると、カソード表面に剪断力が作用して、カソード表面に析出した重金属類が剥離されることがある。析出された重金属類がカソード表面から剥離してしまうと、重金属類の分離除去効率が低下してしまうため、このようなスラリーによる剪断力の影響を排除又は抑制することが必要である。

[0051] 本態様において、カソード表面に付与されるスラリーによる剪断力の抑制は、カソードをスラリー形成槽内の上方位置に位置づけて、スラリー中の固体粒度分布をスラリー中において上部には小さな粒径の固体が存在し且つスラリー中において下部には大きな粒径の固体が存在するように制御するか又はスラリー流を整流することによってなされることが好ましい。

[0052] スラリーの固体粒度分布制御としては、スラリーに上昇流を与える方法を好ましく用いることができる。スラリーに上昇流を与える方法としては、スラリー形成槽底部から上方にスラリーを噴出させて上昇流とする方法、あるいはスラリー形成槽底部から空気を導入してスラリーを上昇流とする方法等を好ましく用いることができる。種々の粒

径の固体を含むスラリーを上昇流とすることで、大きな粒径の固体が上昇流に抵抗してスラリー形成層下部に残り、小さな粒径の固体が優先的に上昇することができ、結果的にスラリー中の固体粒度分布は上層ほど細かく、下層ほど大きくなる。固体粒度分布の制御は、スラリーの上昇流の流速を制御することで行うことができ、上昇流の終末速度がわかれば固体粒度分布を推測することができる。

[0053] 例えば、固体状被汚染物が土壌である場合には、粒径が2mm以下の固体を浄化対象とすることが多く、中でも、難分解性の重金属類を含む粘土画分は、粒径が0.02mm、密度が約 $2.7 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ の粘土粒子からなる。このような固体状被汚染物を含むスラリーの密度を $1.0 \sim 1.2 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 、スラリーの粘度を $1 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{s/m}^2$ と仮定すると、粘度粒子の終末速度は、下記ストークス(Stokes)の式:

[0054] [数2]

$$\text{終末速度} = \frac{(\text{粒子直径})^2 \times (\text{粒子密度} - \text{スラリー密度}) \times \text{重力加速度} \times (\text{スラリー粘度})^{-1}}{18}$$

[0055] より、約 $3.3 \sim 3.7 \times 10^{-4} \text{ m/s}$ と計算することができる。なお、このときの粒子レイノルズ数Reは、下記式:

[0056] [数3]

$$Re = (\text{粒子直径}) \times (\text{終末速度}) \times (\text{スラリー密度}) \times (\text{スラリー粘度})^{-1}$$

[0057] より、1以下となるので、ストークスの式を用いることは適当である。

[0058] また、固体状被汚染物が細粒画分や粘度粒子を大量に含む場合には、細粒画分や粘度粒子は帶電していて相互に反発しあうので、より沈殿しにくくなる、つまり、終末速度が小さくなるので、上昇流の流速を小さくしても望ましい固体粒度分布を得ることができる。

[0059] さらに、固体状被汚染物がレイノルズ数1を越える粒子画分を含む場合には、ストークスの式に代えて、アレン(Allen)の式:

[0060] [数4]

$$\begin{aligned}
 \text{終末速度} = & \\
 & \{(\text{粒子密度} - \text{スラリー密度})^2 \times (\text{重力加速度})^2 \times (\text{スラリー粘度})^{-1} \times (\text{スラリー密度})^{-1} \\
 & \times 4/225\}^{1/3} \times (\text{粒子直径})
 \end{aligned}$$

- [0061] を用いて終末速度を計算することができる。
- [0062] 以上のような化学工学的なプロファイリングを用いて、上昇流の終末速度を設定することで、スラリー中固体の所望の粒度分布を得ることができる。
- [0063] このように、スラリーの固体粒度分布をスラリー上層部ほど小さな粒径の固体が存在し且つスラリーアー下層部ほど大きな粒径の固体が存在するように制御することで、スラリー形成槽内上方位置に位置づけられているカソード表面に、大きな粒径の固体による剪断力が作用することを避けることができ、結果的にカソード表面に付与される剪断力を低減することができる。
- [0064] スラリー流の整流は、カソード表面に作用するスラリーによる剪断力を低減させるようにスラリー流を整流することにより行うことが好ましい。スラリー流の整流は、スラリー形成槽内上方位置に位置づけられたカソードよりも下方位置に、カソード保護部材を配置することで行うことができる。カソード保護部材は、カソードを囲い込むように配置しても、カソード表面に向かうスラリー流の経路に隔壁として配置してもよい。ただし、カソード保護部材を用いる場合には、カソード表面に作用するスラリーの剪断力が低減されるが、カソード表面とスラリーとを接触状態に維持するように設けることが必要である。よって、カソードを囲い込むようにカソード保護部材を配置する場合には、カソード保護部材として、多孔材、格子状材料及び網目状材料などのスラリーが流通可能な材料を好ましく用いることが好ましい。カソード保護部材を板材などを用いて隔壁として配置する場合には、カソード表面と隔壁との距離、スラリー流の流入角度などを適宜調整することが好ましい。カソード保護部材を構成する材質としては、摩擦に強く、耐強酸性及び耐強アルカリ性の材料からなるものを好ましく用いることができ、具体的には強化ガラス、石英、強化プラスチック、フッ素系樹脂などの合成樹脂、FRPなどの繊維強化複合材料、グラファイト、グラッシャーカーボン、コンクリート、セラミックス、チタン、鉄などの金属表面を耐腐食処理したものなどを好ましく挙げることが

できる。

[0065] 本態様において、固体状被汚染物を含むスラリーを還元的雰囲気に維持するためには、カソード電極電位を調整する。カソード電極電位の調整は、水素標準電極に対して-0. 16V以下、より好ましくは-0. 25V以下のカソード電極電位となるようを行うことが好ましい。例えば、除去すべき重金属類が鉛、カドミウムである場合には、カソード電極電位を水素標準電極に対して-0. 16V以下-0. 35V以上の範囲に制御することが好ましい。この範囲では、鉛、カドミウムの電解析出反応を特異的に生じさせ、スラリー中に含まれる鉄の析出や、水の電気分解による水素発生を抑制することができる。カソード電極電位の調整による還元的雰囲気の提供は、アノード、参照電極及びカソード、及び場合によっては隔膜の組み合わせにおいて行うことができる。

[0066] 本態様において用いることができるカソードとしては、導電性があり、耐強酸性(好ましくはpH3以下)及び耐強アルカリ性(好ましくはpH12以上)であり、固体状被汚染物を含むスラリーとの摩擦による損耗が小さく、汚染重金属類よりも高い標準電極電位を有し重金属類が析出しやすい材質又は析出した重金属類がよく電着する材質であることが好ましい。例えば、銅、白金、銀、金などの貴金属やこれらのメッキ物あるいは担持材料、グラッシーカーボン(東海カーボン)、グラファイト、鉄、ステンレス鋼、チタン、及びこれらの表面処理品などを挙げることができる。カソードは、重金属を電解析出させるために広い表面積を持つことが好ましく、例えば繊維状又は網目状の構造を持つことが好ましい。

[0067] 本態様において用いることができるアノードとしては、固体状被汚染物を酸化的雰囲気に曝すことのないように、固体状被汚染物と密に接触せずに通電することができる構成にすることが好ましい。本発明において用いることができるアノードは、導電性があり、強酸性(好ましくはpH3以下)もしくは強アルカリ性(好ましくはpH12以上)水溶液中で耐性があり、陽極腐食に対する耐性があることが好ましく、例えば、ファーネスブラック、グラファイト、導電性ダイヤモンド膜で表面処理した導電材料(いわゆるダイヤモンド電極)、食塩電解業で使用されているチタン表面を酸化チタン、酸化ルテニウムで被覆したものなどを挙げることができる。

[0068] 場合によっては、アノードをスラリーから隔離するために隔膜を用いることが好まし

い。用いることができる隔膜としては、陰イオン交換膜を挙げることができる。具体的には、アンモニウムヒドロキシド基を有するヒドロキシドイオン交換膜を好ましく挙げることができる。このような陰イオン交換膜としては、例えば、IONICS製NEPTON AR103PZL-389、トクヤマ製NEOSEPTA AHA、旭硝子製Selemon ASVなどの市販製品を好ましく用いることができる。さらに、官能基を有しないMF(マイクロフィルタ)、UF(ウルトラフィルタ)膜やセラミック、アスベストなどの多孔質濾材、ナイロン、ポリエチレン、ポリプロピレン製の織布等を用いることができる。これらの官能基を有しない隔膜は、孔径が5 μm以下で、非加圧条件でガスを透過しないものが好ましく、例えば、Schweiz Seidengazefabrik製のPE-10膜、Flon Industry製のNY1-HD膜などの市販品を好ましく用いることができる。

[0069] また、隔膜をアノードとカソードとの間に配置して、カソードを含むカソード区域とアノードを含むアノード区域とを隔離してもよい。隔膜を配置した場合には、隔膜を介してアノード側より酸が供給されるので、多量の酸を供給する必要性を排除することができる、という利点がある。用いることができる隔膜としては、水溶液中の特定のイオン以外の物質の移動を制御する機能を有する隔膜であって、イオン交換を行ってアノード及びカソード間の回路を閉じる機能を有し、且つ塩素ガス、酸素ガス、溶存塩素、溶存酸素などの透過を防止してカソード区域の還元的雰囲気を維持する機能を有する隔膜を挙げることができる。具体的には、スルホン酸基を有するフッ素樹脂系イオン交換膜(陽イオン交換膜)を好ましく挙げることができる。スルホン酸基は、親水性があり、高い陽イオン交換能を有する。また、より安価な隔膜として、主鎖部のみをフッ素化したフッ素樹脂系イオン交換膜や、芳香族炭化水素系イオン交換膜も利用することができる。このようなイオン交換膜としては、例えばIONICS製NEPTON CR61AZL-389、トクヤマ製NEOSEPTA CM-1又は同CMB、旭硝子製Selemon CSVなどの市販製品を好ましく用いることができる。

[0070] 本態様においては、さらに、浄化すべき土壌などの現場の条件に応じて、固体状被汚染物を含むスラリーに、上述の重金属類の溶出及び水溶液中での安定化に寄与する界面活性剤、錯イオン形成剤及びキレート剤、固体状被汚染物のpH変動を抑制する緩衝剤、還元的雰囲気を維持する電子供与体及び還元剤、及びこれらの組

み合わせから選択される物質を添加してもよい。

[0071] また、本発明において、反応槽中に複数枚のカソードを配置し、溶出工程及び分離工程を反応槽内で並行して行わせることが好ましい。本態様は、重金属類を含む固体状被汚染物を浄化する方法であって、前記固体状被汚染物を含むスラリーを容器中に収容し、前記スラリーを強酸性または強アルカリ性に維持するとともに容器中に配置したカソードの電位を調整することにより前記スラリーを還元的雰囲気下に置き、前記重金属イオンを前記スラリー中に溶出させる工程と、該溶出した重金属イオンを前記スラリーから析出させて分離する工程とを並行して行う固体状被汚染物の浄化方法において、前記カソードを複数前記容器中に配置することを特徴とする固体状被汚染物の浄化方法である。

[0072] 本態様によれば、固体状被汚染物を含むスラリーを容器中に収容し、スラリーを強酸性または強アルカリ性に維持するとともに、容器中に配置したカソードの電位を調整することによりスラリーを還元的雰囲気下に置き、それにより重金属類をスラリー中に溶出させる。そして、溶出した重金属イオンを、容器内においてさらにスラリーから析出させて分離する工程を前記溶出工程と並行して行う。ここにおいて、カソードが複数、容器(反応槽)中に配置されているので、異なる役割分担をさせたり、一方の作用が不調であったり交換や保守を行う場合でも装置の稼動を継続することができる。

[0073] 本態様において、複数のカソードのうち、少なくとも1つは重金属イオンを溶出させる作用を主とする溶出用カソードであり、他のカソードの少なくとも1つは重金属イオンを析出させる作用を主とする析出用カソードであることがさらに好ましい。この場合、溶出と析出を別個のカソードで行うことで、それぞれの反応に応じた条件設定を行うことができる。

[0074] 析出用カソードは、溶出用カソードよりもアノードに近い位置に配置されていることが好ましい。これにより、析出用カソード周辺におけるプロトン濃度が、溶出用カソード周辺より高くなるため、プロトン濃度に比例する電流密度も大きくなる。電極への金属の析出は電流密度が大きいほど析出速度が速くなる為、より析出用カソードに重金属類が析出しやすくなる。

[0075] 析出用カソードと溶出用カソードとを互いに異なる電極電位に制御することが好ましい。これにより、それぞれの電極において溶出と析出が、それぞれに適した電位で行われる。

析出用カソードと溶出用カソードは互いに異なる物性を有することが好ましい。析出用カソード及び溶出用カソードは標準電極電位が互いに異なる物質からなり、標準電極電位が相対的に高い物質を析出用カソードとして用い、標準電極電位が相対的に低い物質を溶出用カソードとして用いることが好ましい。また、析出用カソードは、溶出用カソードよりも、析出した重金属類が電着しやすい物質から構成されていることが好ましい。析出用及び溶出用として求められる異なる物性をそれぞれのカソードが備えることによって、より良い作用効果が得られる。

[0076] 本態様において用いる還元的雰囲気は、カソード電位の調整により形成される。溶出用カソード電位及び析出用カソードの調整は、水素標準電極に対して-0. 16V以下、より好ましくは-0. 25V以下の電位となるように行なうことが好ましい。溶出用カソード及び析出用カソード電位の調整による還元的雰囲気の提供は、アノード、参照電極、溶出用カソード及び析出用カソードの組み合わせにおいて、アノードと析出用カソード間距離の制御、析出用カソードと溶出用カソード間距離の制御、及び、装置内の流れによって調整することができる。

[0077] 本態様において用いることができる溶出用カソードとしては、導電性があり、固体状被汚染物を含むスラリーとの摩擦による損耗が小さいことが望ましい。その表面処理としては表面に重金属類が析出しにくく、仮に重金属類が析出したとしても容易に除去できるように、できる限り滑らかな平面及び曲面に仕上げることが望ましい。また、その形状としては例えば、長方形の板型、円盤型、皿型、椀型、球型などスラリーにより擦り減りにくい形状が好ましい。材料としては例えば、カーボン、鉄、チタン、銅、及びそれらの表面処理をしたものを持てることができる。

[0078] 析出用カソード材料としては導電性があり、重金属類よりも標準電極電位が高く重金属類が析出しやすい材料、さらには、析出した重金属類がよく電着するものが望ましい。例えば銅、白金、銀、金、などの貴金属及びこれらの金属による被覆物をあげることができる。上記に述べたような貴金属を使用する場合が多いと思われる。

形状は比表面積を最大にするようなものであることが望ましい。また、重金属類を回収する際に電極に高い電位を与えて電極表面に析出した重金属類を再溶解させる際に、取り除きやすいような構造であることが望ましい。また、析出用カソード表面は析出した重金属類が還元反応槽内で再剥離しないよう、凹凸がある、網目状などの立体構造であることが好ましい。

- [0079] 本態様において用いるアノードは、導電性があり、強酸性(好ましくはpH3以下)もしくは強アルカリ性(好ましくはpH12以上)の水溶液中での耐性があり、陽極腐食に対する耐性があることが好ましく、例えば、ファーネスブラック、グラファイト、カーボン、チタンに防食を施したものなどを挙げることができる。
- [0080] 本態様において用いる強酸性雰囲気、強アルカリ性雰囲気は上述したpH範囲であり、上述した酸及びアルカリを添加することによってあるいは添加せずに形成でき、さらに必要に応じて上述した添加剤を使用することができる。
- [0081] 本発明の第2の側面によれば、重金属類を含む固体状被汚染物を供給する固体状被汚染物供給手段と、還元的雰囲気を提供するカソードと、隔膜と、アノードと、を具備し、該隔膜によって該アノードを含むアノード区域と、該カソード及び該固体状被汚染物供給手段を含むカソード区域と、が形成され、該カソード区域は還元的雰囲気及び強酸性もしくは強アルカリ性雰囲気に維持され、該固体状被汚染物からの重金属類イオンの溶出及び該溶出した重金属類イオンの該固体状被汚染物及び間隙水からの分離を並行して行う反応槽を含む固体状被汚染物の浄化装置が提供される。
- [0082] 本発明にて処理する固体状被汚染物が焼却灰などのアルカリ性物質又は酸性物質を含む場合を除いて、固体状被汚染物を強酸性もしくは強アルカリ性雰囲気に維持するために、固体状被汚染物に酸性もしくはアルカリ性物質を供給することが好ましい。よって、本発明の装置において、反応槽(もしくはスラリー形成槽)は酸性もしくはアルカリ性物質を供給する手段をさらに具備することが好ましい。
- [0083] よって好ましくは、重金属類を含む固体状被汚染物を供給する固体状被汚染物供給手段と、酸性物質又はアルカリ性物質を供給する酸性物質又はアルカリ性物質供給手段と、還元的雰囲気を提供するカソード電極と、隔膜と、アノード電極と、を具備

し、該隔膜によって該アノード電極を含むアノード区域と、該カソード電極、固体状被汚染物供給手段及び酸性物質又はアルカリ性物質供給手段を含むカソード区域と、が形成され、該カソード区域は還元的雰囲気及び強酸性若しくは強アルカリ性雰囲気に維持され、該固体状被汚染物からの重金属類イオンの溶出及び該溶出した重金属類イオンの該固体状被汚染物及び間隙水からの分離を並行して行う反応槽を含む固体状被汚染物の浄化装置が提供される。

[0084] 好ましい実施形態において、反応槽は、固体状被汚染物と酸性物質又はアルカリ性物質と水とを含む混合物をスラリー状態にするスラリー形成槽である。固体状被汚染物供給手段は、被汚染物の性状によりベルトフィーダ、スラリーポンプなどから選択することが望ましい。反応容器に投入する固体状被汚染物は、反応容器内でスラリーを形成しやすくするため、予めブレードウォッシャ、トロンメル、振動スクリーンなどの乾式または湿式の篩いを用いて数ミリメートル以下の細粒とすることが望ましい。また、反応容器への被汚染物投入量を減少させたい場合には、さらにサイクロンなどを用いて1ミリメートル以下の細粒画分とすることも望ましい。カソード区域に提供される還元的雰囲気は、カソード電極電位を水素標準電極に対して-0. 16V以下、好ましくは-0. 25V以下に調整することによって達成することが好ましい。カソード電極電位を例えば-0. 16V以下-0. 35V以上の範囲に調整することで、鉛やカドミウムなどの電解析出反応を生じさせることができる一方で、スラリー中に含まれる鉄の析出や、水の電気分解による水素発生が抑制されるので、重金属類の電解析出反応をある程度特異的に生じさせることができる。

[0085] カソード電極電位の調整は、特に限定されるものではないが、定電位電源装置を用いて行なうことが好ましい。定電位電源装置を用いる場合には、適正な電位にカソード電極電位を制御することができ、重金属類の電解析出反応によってカソードからアノードへの電流が発生し、重金属類の電解析出が終了すると電流値が低下するので、電流値を観察することにより重金属類の電解析出反応が完了したことを確認することができ、且つ不必要的電解反応を生じさせて電気を浪費することを防止できる、という利点もある。また、カソード電極の素材によっては、逆にカソード電極を構成する成分が溶解して逆方向の電流を生じさせる可能性もあるので、カソード電極電位を定

電位電源装置などを用いて調整することが望ましい。あるいは、処理が一定の条件で行われていて電流値と電解反応の関係を把握している場合には、電極間の電流値とその正負を測定することにより、カソード電極側でカソード反応が生じていることを確認することもできる。

[0086] また、別の態様において、本発明によれば、重金属類を含む固体状被汚染物を供給する固体状被汚染物供給手段と、該固体状被汚染物を少なくとも含むスラリーに還元的雰囲気を提供するカソードと、該カソードの表面に作用する該スラリーの剪断力を低減し且つ該カソードと該スラリーとの接触状態を維持するように制御する剪断力抑制手段と、を具備するスラリー形成槽を備え、該スラリー形成槽内で該スラリーを還元的雰囲気及び強酸性もしくは強アルカリ性雰囲気の共存下に維持し、該重金属類をカソード表面に析出させる固体状被汚染物の浄化装置が提供される。

[0087] 本態様において、剪断力抑制手段は、スラリーを所定流速の上昇流として与えるスラリー上昇流提供手段であることが好ましい。スラリー上昇流提供手段は、反応槽内上部に設けられたスラリー抜き出し口と、反応槽底部に設けられたスラリー導入口と、スラリー抜き出し口からスラリー導入口までスラリーを循環させる循環ポンプと、を含み、スラリーを反応槽内にて槽底部から所望速度で上昇させるように構成されていることが好ましい。あるいは、剪断力抑制手段は、カソード表面に作用するスラリーフの剪断力を低減するようにスラリーフを整流する整流機構であって、板材、多孔材、格子状材料及び網目状材料から選択される1種以上の材料から構成される整流部材であってもよい。

[0088] 本態様において、カソードは、重金属類を含む固体状被汚染物から構成されるスラリーに還元的雰囲気を提供する。重金属類をカソード表面に析出させるために必要な還元的雰囲気を維持するために、カソードの電極電位を水素標準電極に対して-0.16V以下、より好ましくは-0.25V以下に調整することが好ましい。カソードを構成する材料によっては、カソードが溶解して逆方向の電流を生じることもあり得るので、必要な還元電位を印加しても溶出しない材料からなるカソードを用いることが好ましい。カソードに必要な還元電位を印加するには、定電位電源を用いることが好ましい。特に、除去すべき重金属類が鉛やカドミウムである場合には、定電位電源を用いて

適正な電位にカソード電位を制御することで、重金属類の析出反応により発生した負方向の電流値が析出反応の終了と同時に低下するので、電流値の計測によって重金属類の析出反応の完了を知ることができ、不必要的電解反応を生じさせて電気を浪費する事がなく、有利である。例えば、カソード電極電位を-0.16V以下-0.35V以上の範囲に制御すると、鉛、カドミウムの電解析出反応を生じさせるが、スラリー中に含まれる鉄の析出や水の電気分解による水素発生が抑制されるので、重金属類の電解析出反応を特異的に生じさせることができ、有利である。ただし、処理条件が一定で電流値と電解反応の関係が把握されていれば、必ずしも定電位電源を用いなくてもよい。

[0089] また、本発明においては、重金属類の固体状被汚染物からの溶出と分離が单一の槽内で完結するため、後処理の固液分離工程においてはスラリーを還元的雰囲気に維持する必要がない。

[0090] さらに、別の態様において、本発明によれば、複数のカソードが配置されている上記固体状被汚染物の浄化装置が提供される。すなわち、好ましくは、重金属類を含む固体状被汚染物を浄化する装置であって、固体状被汚染物を含むスラリーを収容する容器と、スラリーを強酸性または強アルカリ性に維持する手段と、容器中に配置したカソードの電位を調整することによりスラリーを還元的雰囲気下に置く手段とを備え、重金属イオンをスラリー中に溶出させる工程と、該溶出した重金属イオンをスラリーから析出させて分離する工程とを並行して行う固体状被汚染物の浄化装置において、カソードは複数が容器中に配置されていることを特徴とする固体状被汚染物の浄化装置である。カソードが複数容器中に配置されているので、状況に応じて異なる役割分担をさせたり、一方の作用が不調であったり交換や保守を行う場合でも装置の稼動を継続することができる。

[0091] 複数のカソードのうち、少なくとも1つは重金属イオンを溶出させる作用を主とする溶出用カソードであり、他のカソードの少なくとも1つは重金属イオンを析出させる作用を主とする析出用カソードであることが好ましい。溶出と析出を別個のカソードで行うことで、それぞれの反応に応じた条件設定を行うことができる。

[0092] 析出用カソードは、溶出用カソードよりもアノードに近い位置に配置されていること

が好ましい。この場合には、アノードより低い電位範囲で、より高い電位において溶出が行われ、次により低い電位において溶出した重金属類の析出が行われる。

[0093] 析出用カソードと溶出用カソードとを互いに異なる電極電位に制御することが好ましい。これにより、それぞれの電極において溶出と析出が、それぞれに適した電位で行われる。

[0094] 析出用カソードと溶出用カソードは互いに異なる物性を有することが好ましい。析出用カソード及び溶出用カソードは標準電極電位が互いに異なる物質からなり、標準電極電位が相対的に高い物質を析出用カソードとして用い、標準電極電位が相対的に低い物質を溶出用カソードとして用いることが好ましい。また、析出用カソードは、溶出用カソードよりも、析出した重金属類が電着しやすい物質から構成されていることが好ましい。析出用及び溶出用として求められる異なる物性をそれぞれのカソードが備えることによって、より良い作用効果が得られる。

[0095] 本態様において用いることができる還元的雰囲気提供手段は、スラリー形成槽内に配置されたアノード、溶出用カソード及び析出用カソードからなり、析出用カソードを溶出用カソードよりもアノードに近い位置に配置することが好ましい。スラリー形成槽内を還元的雰囲気にするように外気を遮断するよう構成されているものも好ましい。固体状被汚染物をスラリー形成槽内に供給し、溶出用カソードの還元電位によって還元雰囲気を維持する。この時、アノード側で発生する酸化的雰囲気によってカソード側還元雰囲気が損なわれることがないように、例えば、距離を離す、カソード側からアノード側へ水流が存在するようにする、多孔壁又は隔膜を設ける、といった工夫があることが望ましい。

[0096] また、析出用カソード電位を水素標準電極に対して-0. 16V以下、好ましくは-0. 25V以下に調整することで、鉛(標準電極電位-0. 126V)、カドミウム(標準電極電位-0. 40V)を析出用カソード表面に析出させることができる。一方、溶出用カソードはできるだけ重金属類の析出を避けるために、析出用カソードと比べて同じか高い電位に制御することが望ましい。

[0097] 溶出用カソードが析出用カソードと同じ電位で操作される場合には、異なる導電性材料を使用するか、析出しにくい形状を採用することで重金属類の析出から電極を

保護することが望ましい。例えば炭素電極は金属と結合しないので、仮に低い電位を与えて炭素電極表面に重金属類が析出しても攪拌や流れがあれば析出した重金属類の固体は電極から遠ざかり、還元雰囲気により再溶解し、ついには析出用カソードに析出する。また、両カソードともに素材によってはカソードが溶解して逆方向の電流を生じる可能性もあるので注意を要する。従って定電位電源装置を用いて両カソードともに電位を-0. 16V以下に制御することが望ましい。

[0098] また、電極間の電流値とその正負を測定することにより、カソード側で還元反応が生じていることを確認することもできる。この場合、処理が一定の条件で行われていて電流値と電解反応の関係が把握されていれば、必ずしも定電位電源を用いなくとも良い。

[0099] なお、鉛やカドミウムなどの重金属類処理においては、定電位電源を用いて適正な電位にカソード電位が制御されていれば、重金属類の析出が終了すると電流値が低下するので、電流値を観察することにより重金属類の析出反応が完了したことを知ることができ、かつ不必要的電解反応を生じて電気を浪費することが無いので、より好ましい結果を得ることができる。例えば、カソード電位を-0. 16V以下、-0. 43V以上の範囲に制御すれば、鉛、カドミウムの電解析出反応を生じる一方、スラリー中に含まれる鉄の析出や、水の電気分解による水素発生は抑制されるので、重金属類の電解析出反応をある程度特異的に生じさせることができる。

[0100] 以上のように、固体状被汚染物に含まれる重金属類を溶出させ、回収除去するが、本態様においては、カソードを溶出用と析出用とに目的別に配することを特徴とする。スラリー形成槽内においてはいくら均一に攪拌しても、実際にはアノードからの距離が大きくなるに従いプロトン濃度が小さくなる濃度勾配が生じる。プロトン濃度が大きければ電流密度も大になり、カソードに重金属類が析出しやすい。そこでアノードから近い位置、すなわち析出が起こり易い位置で重金属類を析出用カソードに析出させ、その位置より相対的にアノードから遠い位置、すなわち相対的に析出しにくい位置で重金属類を固体状被汚染物の難溶解性画分から溶出用カソードを用いて溶出させる。

[0101] また、析出用カソードと溶出用カソードでは目的の違いに応じた材料を使うことで、

より除去効果の向上を図ることができる。析出用カソードにはできるだけ貴な金属を用いたほうが好ましく、具体的には析出用として金、白金、銅、パラジウム、及びこれらの金属で被覆した導電性材料があげられる。一方、溶出用カソード材料としては析出用ほど貴な金属を用いる必要がなく、耐摩擦性、耐酸性、耐アルカリ性があることが求められ、具体的には、カーボンや、表面処理を施した金属などを挙げることができる。

[0102] また、別の態様において、本発明は、アノードを囲むように隔膜を位置づけて、隔膜の内側にアノード区域を形成し、隔膜の外側にカソード区域を形成することを特徴とする上述の固体状被汚染物の浄化装置である。本態様において、隔膜単独でもしくは隔膜の強度を強める枠材などの補強材を用いてユニット化(隔膜ユニット)し、隔膜ユニット内部にアノードを位置づけてアノード区域とし、隔膜ユニット外部にカソードを位置づけてカソード区域とすることが好ましい。該隔膜ユニット及びその内部に位置づけられたアノードとの組合わせ(隔膜-電極ユニット)を用いることで、以下のようない点を得ることができる。

[0103] 反応槽が大型化した場合、この隔膜-電極ユニットを反応槽内に複数個配置し、各隔膜-電極ユニットの周囲にカソードを配置すれば、容易に電極と膜間の距離及び/または電極と反応液(またはスラリー)間の距離を小さくすることができ、反応速度及び汚染物除去効率を維持することができる。また、隔膜又は隔膜ユニットが汚損、イオン交換能低下、亀裂発生等により劣化した場合には、隔膜-電極ユニットを反応容器内から引き上げることによって容易に補修または交換を行うことができる。

[0104] 本態様により浄化することができる固体状または液体状の被汚染物としては、土壤、汚泥、堆積物、廃棄物、焼却灰、ヘドロなどの重金属類を含む固体状または液体状の被汚染物、上記固体状汚染物からの抽出液、工業用水、排水、表流水、地下水、海水などの重金属を含む液体状被汚染物を好ましく挙げることができる。また、本発明により分離除去される重金属類としては、鉛(Pb)、カドミウム(Cd)、水銀(Hg)、スズ(Sn)、クロム(Cr)などを好ましく挙げることができる。

[0105] 本態様に用いる隔膜は、カソードとアノードの間に位置づけられ、カソード区域とアノード区域とを隔離する。より具体的には、アノードを囲むように隔膜を位置づけて、

隔膜により区画された内側にアノード区域を形成し、外側にカソード区域を形成する。

。

[0106] 本態様において隔膜とは、スラリーまたは水溶液中の特定のイオン以外の物質の移動を制御する機能を持つ隔膜であって、イオン交換を行ってアノード、カソード間の回路を閉じる機能を持ち、かつ塩素ガス、酸素ガス、溶存塩素、溶存酸素等の透過を制限してカソード区域の還元雰囲気を維持する機能を持つものである。具体的には、スルホン酸基を有するフッ素樹脂系イオン交換膜(陽イオン交換膜)が好ましく用いられる。スルホン酸基は親水性があり、高い陽イオン交換能を持つ。また、より安価な電解質膜として主鎖部のみをフッ素化したフッ素樹脂系イオン交換膜や、芳香族炭化水素系膜も利用できる。このようなイオン交換膜としては、例えばデュポン製ナフィオンNX424、IONICS製NEPTON CR61AZL-389、アストム製NEOSEPTA CM-1または同CMB、同ED-CORE、旭硝子製Sellemion CSVなどの市販製品を好ましく用いることができる。また、アノードと固体状または液体状の被汚染物質とを離隔するために用いる隔膜としては陰イオン交換膜を用いることもできる。かかる目的で使用することのできる陰イオン交換膜としては、アンモニウムヒドロキシド基を有するヒドロキシドイオン交換膜が好ましい。このような陰イオン交換膜としては、例えば、IONICS製NEPTON AR103PZL-389、アストム製NEOSEPTA AHA、旭硝子製Sellemion ASVなどの市販製品を好ましく用いることができる。

[0107] さらに本態様で用いることができる隔膜としては、官能基を有しないMF(マイクロフィルタ)、UF(ウルトラマイクロフィルタ)膜、ゴアテックス(GORE-TEXR)膜やセラミック、アスペストなどの多孔質濾材、ナイロン、ポリエチレン、ポリプロピレン製の織布等を用いることができる。これらの官能基を有しない隔膜は、孔径が5 μ m以下で、非加圧条件下でガスを透過しないものが好ましく、例えばSchweiz Seidengazefabrik製のPE-10膜、Flon Industry製のNY1-HD膜などの市販品を好ましく用いることができる。

[0108] 本態様においては、これらの隔膜を単独で用いて、あるいは強度を補強する枠材などの補強材と一緒に用いて、少なくとも一端を閉じた円筒形、箱状または袋状の隔膜ユニットを形成し、使用することが好ましい。上述した隔膜素材のうち、セラミック以外の物質はいずれも可塑性を持つので、平膜状の素材を任意の容器の形に成形し

、接着、熔着、または縫製によって隔膜ユニットとすることができます(図8)。また隔膜の変形や磨耗を避けるため、網状またはパンチングプレート状の樹脂で表面を補強し、また樹脂製の型枠や板、パイプを用いて特に隔膜の角の部分、底部や上部を形成、保護することが望ましい(図9)。この場合、隔膜自体の底部もしくは側面が閉じていなくても、上記保護材に接着もしくは溶着することによりユニットを形成しても良い。上記の隔膜のうち、アストム製ED-CORE膜は既に円筒形に成形されているので好ましく用いることができる。セラミックについては焼成の前段階で容器の形状とするか、または平板であっても多面体状の型枠に固定することで隔膜ユニットとして使用できる(図10)。しかし、隔膜-電極ユニットは、必ずしも閉鎖型である必要はなく、重金属類を含む被汚染物質の粒子がアノードに直接接触しないように、隔膜がアノードを囲む構成になっていればよい。

[0109] 本態様において用いる還元的雰囲気は、カソード電位の調整により形成されることが好ましい。カソード電位の調整は、水素標準電極に対して-0.16V以下、より好ましくは-0.25V以下の電位となるようを行うことが好ましい。カソード電極電位の調整による還元的雰囲気の提供は、アノード電極、隔膜、参照電極及びカソード電極の組み合わせにおいて、隔膜をアノード電極とカソード電極の間に配置することにより行うことができる。この場合、隔膜を介してアノード電極側より水素イオンが供給されるので、多量の酸を供給する必要性を排除することができる、という利点がある。

[0110] 本態様において用いることができるカソードとしては、導電性があり、固体状または液体状の被汚染物を含むスラリーとの摩擦による損耗が小さいことが望ましい。また、重金属類よりも標準電極電位が高く重金属類が析出しやすい材質、析出した重金属類がよく電着するものが望ましい。例えば銅、白金、銀、金、などの貴金属及びこれらの金属による被覆物をあげることができる。

[0111] 本態様においては、カソードは隔膜ユニットの周囲に配置されるが、重金属の電着効率を上げるためになるべく広い表面積をもち、またアノード区域から供給される水素イオンを効率よく利用するためになるべく隔膜ユニットの近傍に配置され、かつカソード表面の全体で電着が行えるよう、隔膜ユニットを透過して拡散してくる水素イオンの移動を妨げない構造であることが望ましい。ここで、アノード区域からカソード区域

への水素イオンの移動は電解反応時における両区域のチャージバランスを維持して回路を閉じるために必要であるのみならず、カソード表面における重金属の電着を阻害する水酸化物イオン濃度を低下させる役割も果たす。

[0112] これらの条件を満たすカソード及び隔膜-電極ユニットの配置方法として、図11に示すような中央のアノードを囲むように配置した隔膜-電極ユニットの周囲を取り巻くようにカソードを星形に配置したり、または図12に示すように隔膜-電極ユニットの周囲にカソードを放射状に配置したりする態様が望ましい。放射状に並べたカソードは、図12(a)に示すように単列形態でも、図12(b)に示すように複数列形態でもよい。また、図示した態様では、星形の角は鋭角であるが、湾曲していてもよい。また、星形配置の折りたたみ回数および放射状配置の放射線の本数には特に制限は無く、装置の大きさや被汚染物の性状(特に固体状被汚染物の場合は粒径)、反応液またはスラリーの攪拌方法、攪拌強度に応じて適宜変更すべきである。また、水素イオンの供給が十分に行われていて水素イオンの供給速度が重金属類の析出反応の律速段階とならないような場合は特にこのような配置を取る必要は無い。

[0113] 本態様において用いるアノードは、導電性があり、強酸性(好ましくはpH3以下)もしくは強アルカリ性(好ましくはpH12以上)水溶液中での耐性があり、陽極腐食に対する耐性があることが好ましく、例えば、ファーネスブラック、グラファイト、チタン、チタンに防食加工を施したもの(例えば酸化ルテニウム被覆チタン)などを挙げることができる。本態様においては、アノードは隔膜ユニットの内部に配置される。アノードと隔膜表面との距離はアノードで発生する水素イオンを効率よく隔膜表面に供給するためになるべく短いことが望ましい(ただし後述するように接触することは避けるべきである)ため、アノードの形状は隔膜ユニットの形状に対応していることが望ましい。例えば、隔膜ユニットが円筒形であるならアノードも円筒形であることが好ましい。また、アノードは隔膜ユニット中に格納されるため、カソードに対して表面積が比較的小さくなりがちである。アノードの表面積によってアノード反応が律速段階とならないよう、アノードは凹凸状、多孔質状、網状、纖維状にするなどして表面積を大きくすることが好ましい。

[0114] アノード表面においては電気分解により酸化反応が進行するため、隔膜表面を酸

化腐食から保護するためにアノード表面と隔膜表面は接触させないことが望ましい。何らかの非導電性のスペーサーを両者の間に挿入するか、アノードを隔膜に接触しないよう何らかの方法で固定することが望ましい。

[0115] 好ましい実施形態において、反応槽は、固体状または液体状の被汚染物と酸またはアルカリと水とを含む混合物をガス攪拌または機械攪拌によって混合し、カソードと接触させる攪拌容器である。ガス攪拌に用いるガスは不活性ガスを主たる成分とするガスであることが好ましく、窒素ガスが好ましく用いられる。また、ガスを循環して利用することも好ましい。さらにガスを循環させる際、少量のガスを経時的に追加供給して循環系を加圧状態とし、背圧弁を用いて徐々にガスを更新することも好ましい。装置内を還元的雰囲気のように外気を遮断するよう構成されているものも好ましい。

[0116] 固体状または液体状の被汚染物は装置に供給され、容器外部の還元電位供給手段によってカソードに印加される還元電位によって還元雰囲気を維持される。また、電極間の電流値とその正負を測定することにより、カソード側でカソード反応が生じていることを確認することもできる。通常は還元電位供給手段として定電位電源を用いるが、本発明において、処理が一定の条件で行われていて電流値と電解反応の関係が把握されていれば、必ずしも定電位電源を用いなくとも良く、例えば定電流電源(整流器)を用いても良い。ただし鉛やカドミウムなどの重金属類処理においては、定電位電源を用いて適正な電位にカソード電位が制御されなければ、重金属類の析出が終了すると電流値が低下するので、電流値を観察することにより重金属類の析出反応が完了したことを知ることができ、かつ不必要的電解反応を生じて電気を浪費することが無いので、より好ましい結果を得ることができる。例えば、カソード電位を-0.16V以下、-0.43V以上の範囲に制御すれば、鉛、カドミウムの電解析出反応を生じる一方、反応液中に含まれる鉄の析出や、水の電気分解による水素発生は抑制されるので、重金属類の電解析出反応をある程度特異的に生じさせることができる。

[0117] 被汚染物中の重金属はカソードによる還元雰囲気下で溶出及び電解析出反応を起こし、被汚染物から分離、除去される。カソードは上述したように隔膜-電極ユニットの周囲に星形または放射状に並べられ、隔膜を透過してくる水素イオンを利用して溶出及び電解析出反応を進行させる。カソードが隔膜に対して積層した形で配置さ

れていると、より隔膜に近い側のカソードに集中して重金属が析出し、特にカソードが隔膜を覆っているような配置形状では重金属の蓄積によって隔膜からカソードへと向かう水素イオンの流れが遮断もしくは閉塞してしまい、水素イオンと反応液中の重金属イオンとの接触効率が低下して結果的に電解析出効率が低下するので注意を要する。

図面の簡単な説明

[0118] [図1]図1は、電解析出反応を利用して鉛、カドミウム等を除去回収する本発明の好ましい一実施形態を示す概略説明図である。

[図2]図2は、電極反応を用いて水銀等を除去回収する本発明の好ましい別の実施形態を示す概略説明図である。

[図3]図3は、本発明の好ましい実施形態を示す概略説明図であり、特に、カソード保護部材をカソード近傍に配置して、カソード表面にスラリー中の大きな粒径の固体による剪断力が作用しないように構成した態様を示す概略説明図である。

[図4]図4は、本発明の別の好ましい一実施形態を示す概略説明図であり、特に、スラリー上昇流を用いて、スラリー中の固体粒度分布を形成し、カソード表面へのスラリー中の大きな粒径の固体による剪断力を抑制する態様を示す概略説明図である。

[図5]図5は、本発明の好ましい一実施形態の固体状被汚染物の浄化装置を示す概略説明図である。

[図6]図6は、本発明の好ましい一実施形態の固体状被汚染物の浄化装置を示す概略説明図である。

[図7]図7は、カソードを用いて鉛、カドミウムなどを固体状または液体状の被汚染物から溶出させ電解析出させて回収する本発明の好ましい一実施形態を示す概略説明図である。

[図8]図8は、本発明に用いられるアノード区域とカソード区域を分離するための隔膜の形態を示す概念図である。

[図9]図9は、隔膜の変形や磨耗に対し、隔膜の底部や上部を保護するための型枠及びパイプを用いた補強の一例を示す図である。

[図10]図10は、多孔性セラミック等の平板を多面体状の型枠に固定することで隔膜

ユニットとして使用する一例を示す図である。

[図11]図11は、隔膜ユニットを透過し拡散する水素イオンの移動を妨げないカソード及び隔膜-電極ユニットの配置の好ましい一例を示す図である。

[図12]図12は、隔膜ユニットを透過し拡散する水素イオンの移動を妨げないカソード及び隔膜-電極ユニットの配置の好ましい別の例を示す図であり、図12(a)はカソードが単列配置されている場合を示し、図12(b)はカソードが複数列配置されている場合を示す。

[図13]図13は、実施例10及び11で用いた2000L容角型リアクターを示す模式図(側面)である。

[図14]図14は、実施例10及び11で用いた2000L容角型リアクターを示す模式図(上面図)である。

[図15]図15は、実施例10及び11の対照系として用いた2000L容角型リアクターを示す模式図(側面)である。

[図16]図16は、実施例10及び11の対照系として用いた2000L容角型リアクターを示す模式図(上面図)である。

符号の説明

[0119] 1;1A;1B;100:浄化装置

2:反応槽(スラリー形成槽)

2a:スラリー形成部

2b:分離部

3;120:固液分離機

5:重金属トラップ(ガス洗浄瓶)

A:アノード

A-1:第1のアノード

A-2:第2のアノード

C:カソード

C-1a, C-1b:溶出用カソード

C-2:析出用カソード

M:隔膜

10:アノード区域

20:カソード区域

22;111:固体状被汚染物供給手段

24;112:酸性物質又はアルカリ性物質供給手段

26;115:水供給手段

27:不活性ガス供給手段(散気管)

28:pH計用電極

34:スラリーポンプ

40:液体循環ライン

50:カソード保護部材

好ましい実施形態

[0120] 以下、添付図面を参照しながら、本発明をさらに詳細に説明する。なお、図中、同じ構成要素には同じ参照符号を付す。

[0121] 図1は、電解析出反応を利用して、鉛やカドミウムなどを除去回収する本発明の好ましい第一の実施形態を示す概略説明図である。

[0122] 図1に示す浄化装置1は、重金属類を含む固体状被汚染物を供給する固体状被汚染物供給手段22と、酸性物質又はアルカリ性物質を供給する酸性物質又はアルカリ性物質供給手段24と、還元的雰囲気を提供するカソード電極Cと、隔膜Mと、アノード電極Aと、を具備し、隔膜Mによってアノード電極Aを含むアノード区域10と、カソード電極C、固体状被汚染物供給手段22及び酸性物質又はアルカリ性物質供給手段24を含むカソード区域20と、が形成され、カソード区域20は還元的雰囲気及び強酸性若しくは強アルカリ性雰囲気に維持され、固体状被汚染物からの重金属類イオンの溶出及び溶出した重金属類イオンの固体状被汚染物及び間隙水からの分離を並行して行う反応槽2を含む固体状被汚染物の浄化装置である。

[0123] 反応槽2には、さらに、水を反応槽2のカソード区域20に供給する水供給手段26、反応槽2内の混合物のpHを測定するpH計28、及び反応槽2内で形成された混合物のスラリーを抜き出すためのスラリー抜き出し口30が設けられている。スラリー抜き

出し口30には、スラリー移送ライン32及びスラリー移送ライン32上に設けられたスラリーポンプ34が接続されている。スラリー移送ライン32は、固液分離装置3に接続されている。固液分離装置3には、分離した固体を抜き出す固体抜き出しライン36と、分離した液体を抜き出す液体抜き出しライン38と、が接続している。液体抜き出しライン38からは、液体の一部を循環液として反応槽2に戻す液体循環ライン40が分岐している。

[0124] この浄化装置1を用いて、重金属類で汚染されている固体状被汚染物を浄化する様子を説明する。まず、固体状被汚染物供給手段22を介して、土壤、汚泥、ヘドロ、焼却灰、堆積物などの重金属類で汚染されている固体状被汚染物を反応槽(スラリー形成槽)2に供給する。このとき、固体状被汚染物が非飽和状態、すなわち固体状被汚染物の空隙が水で飽和していない場合には、水供給手段26又は液体循環ライン40を介して適量の水を供給して、飽和状態とする。スラリー形成槽2内で、供給された固体状被汚染物、及び場合によっては水を攪拌混合して、スラリー状にする。pH計28を用いて、スラリーのpHを測定しながら、酸性物質又はアルカリ性物質供給手段24を介して酸性物質もしくはアルカリ性物質を添加してスラリーのpHを3以下又は12以上となるように調整する。スラリーの酸化還元電位を測定しながら、カソード電極Cの酸化還元電位が水素標準電極に対して-0.16V以下となるように調整する。この状態で、スラリー中では、固体状被汚染物から重金属類が溶出し、次いでカソード電極C表面に電解析出するようになる。このとき、カソード電極Cの電極電位が低いほど、電解析出反応速度は上昇するが、電極電位が低すぎると(例えば、鉛の場合、約-0.6V以下)、電解析出時に重金属が緻密な被膜を形成せず、一旦形成した被膜が攪拌の剪断力により剥離しやすくなるので、汚染物や装置の条件に応じて適切な電極電位を選定する。

[0125] 次に、スラリーポンプ34を作動させて、スラリーを固液分離機3に圧送し、液体と、浄化脱水固体(土壤、汚泥、ヘドロ、焼却灰、堆積物由来の固体脱水物など)と、に分離する。分離された固体分は、固体抜き出しライン36を介して抜き出され、重金属類で汚染されていない土壤、汚泥、ヘドロ又は焼却灰などとして、処理することができる。分離された液体は、液体抜き出しライン38を介して抜き出され、液体循環ライン4

0を介してスラリー形成槽2に再循環されるか、余剰排液として排水される。

[0126] カソード電極C表面に電解析出した重金属類は、電極を交換する際に系外に取り出されるか、又はカソード電極の再生、例えば電極電位を約-0. 1Vに一時的に上昇させることにより、電極表面から溶離させて重金属濃縮液として回収し、重金属汚染物として廃棄するか、又は重金属原料として再利用することができる。電極の再生時に余り高い電位を印加すると(例えば、銅電極の場合には約0. 0V)、電極の構成成分が溶解してしまうので、電極電位を電極構成成分が溶解しない範囲に設定するか、あるいは高い電位を印加する時間を短時間に管理することが望ましい。

[0127] 図2は、重金属類として水銀を含む場合に特に適する本発明の第二の実施形態の概略図である。図2に示す浄化装置1Aは、図1に示す浄化装置とほぼ同様の構成であるが、反応槽2に窒素ガスなどの不活性ガスを供給する不活性ガス供給手段27と、重金属蒸気含有ガス中の重金属を捕集する重金属トラップ5をさらに具備する。重金属トラップ5には、排気ライン51が設けられていて、重金属トラップ5で重金属を捕集除去した後の気体を排出するように構成されている。重金属トラップ5としては、例えば硫酸酸性の過マンガン酸カリウム水溶液を入れたガス洗浄瓶や、硫黄粉末などの酸化剤を担持させたガス処理担体を用いることができる。

[0128] この浄化装置1Aを用いる固体状被汚染物の浄化態様は、重金属トラップ5の作用以外は、図1に示す浄化装置1において説明した態様とほぼ同様であるので、ここでは重金属トラップ5の作用のみ説明する。

[0129] 本浄化装置1Aは、特に水銀を含む固体状被汚染物の浄化に適する。水銀を含む固体状被汚染物をスラリー形成槽2内に供給して、還元的雰囲気及び強酸性又は強アルカリ性雰囲気に維持することにより、固体状被汚染物から水銀を含む重金属が溶出し、次いで水銀は還元され、気化するようになる。気化した水銀は、カソード電極で発生する水素ガス及び／又は不活性ガス供給手段27からスラリー形成槽2内に供給された窒素ガス等の不活性ガスにより随伴されて、スラリーから気相に移行し、重金属トラップ5に捕集される。捕集された水銀などの重金属は、重金属汚染物として廃棄するか、又は重金属原料として再利用することができる。

[0130] 図3は、電解析出反応を利用して、鉛やカドミウムなどを除去回収する本発明の好

ましい第三の実施形態(剪断力抑制手段を備える態様)を示す概略説明図である。

[0131] 図3において、浄化装置1Bは、重金属類を含む固体状被汚染物を供給する固体状被汚染物供給手段22と、酸又はアルカリ性物質を供給する酸又はアルカリ性物質供給手段24と、該固体状被汚染物と該酸又はアルカリ性物質を少なくとも含むスラリーに還元的雰囲気を提供するカソードCと、該カソード表面に作用する該スラリーによる剪断力を低減し且つ該カソードと該スラリーとの接触状態を維持するように制御する剪断力抑制手段と、を具備するスラリー形成槽2を具備する。

[0132] 図示した実施形態において、スラリー形成槽2は、さらに、水をスラリー形成槽2に供給する水供給手段26を具備する。スラリー形成槽2の下部は、漏斗状に形成されていて、漏斗状先端部には、スラリー抜き出し口30が設けられている。スラリー抜き出し口30には、スラリー移送ライン32及びスラリー移送ライン32上に設けられたスラリーポンプ34が接続されている。スラリー移送ライン32には、固液分離装置3が接続されていて、スラリーを固形分と液体分とに分離する。固液分離装置3には循環ポンプ39及び液体循環ライン40が接続されていて、固液分離装置3にて分離された液体分を循環液として、スラリー形成槽2下部の漏斗状上端に設けられている循環液導入口42に再導入する。固液分離装置3には、分離した固体(清浄脱水土壌、汚泥、ヘドロ、焼却灰、堆積物など)を抜き出す固体抜き出しライン36と、分離した液体を余剰排水として抜き出す液体抜き出しライン(ドレン)38と、が接続されている。

[0133] スラリー形成槽2内には、スラリーに還元的雰囲気を提供するカソードC、アノードA、参照電極Bがスラリー形成槽2内上方位置に位置づけられており、スラリーのpHを測定するpH計28が備え付けられている。カソードC、アノードA及び参照電極Bは、スラリー形成槽2外部の電源装置と接続していて、制御された印加電位が提供される。カソードCには、スラリー中大きな粒径の固体がカソード表面近傍に存在しないようカソード保護部材50が取り付けられている。保護部材50は、ナイロン製のメッシュ(目の大きさ1.5mm)から構成されている。

[0134] 次に、この浄化装置1Bを用いる重金属類で汚染されている固体状被汚染物を浄化する態様を説明する。

[0135] まず、固体状被汚染物供給手段22を介して、土壌、汚泥、ヘドロ、焼却灰、堆積物

などの重金属類で汚染されている固体状被汚染物をスラリー形成槽2に供給する。このとき、固体状被汚染物が非飽和状態、すなわち固体状被汚染物の空隙が水で飽和していない場合には、水供給手段26又は液体循環ライン40を介して適量の水を供給して、飽和状態とする。スラリー形成槽2内で、供給された固体状被汚染物、及び場合によっては水を攪拌混合して、スラリー状にする。pH計28を用いて、スラリーのpHを測定しながら、酸性物質又はアルカリ性物質供給手段24を介して酸性物質もしくはアルカリ性物質を添加してスラリーのpHを3以下又は12以上となるように調整する。スラリーの酸化還元電位を測定しながら、カソードCの酸化還元電位が水素標準電極に対して-0.16V以下となるように調整する。この状態で、スラリー中では、固体状被汚染物から重金属類が溶出し、次いでカソードC表面に電解析出するようになる。このとき、カソードCの電極電位が低いほど、電解析出反応速度は上昇するが、電極電位が低すぎると(例えば、鉛の場合、約-0.6V以下)、電解析出時に重金属が緻密な被膜を形成せず、一旦形成した被膜が攪拌の剪断力により剥離しやすくなるので、汚染物や装置の条件に応じて適切な電極電位を選定する。

[0136] スラリーは、攪拌装置による攪拌作用を受けながら、スラリー形成槽2下部の漏斗状部分に下降する。スラリー形成槽2内上方位置にあるカソードCはカソード保護部材50で保護されているので、スラリー流によりカソードC表面に付与される剪断力を低く抑制することができる。

[0137] 電流値の観測により、負方向の電流値が低下したことでスラリー形成槽2内の処理が完了したことを確認したら、スラリーを固液分離機3に圧送し、液体と、浄化脱水固体(土壌、汚泥、ヘドロ、焼却灰、堆積物由来の固体脱水物など)と、に分離する。分離された固体分は、固体抜き出しライン36を介して抜き出され、重金属類で汚染されていない土壌、汚泥、ヘドロ又は焼却灰などとして、処理することができる。分離された液体は、液体循環ライン40を介してスラリー形成槽2に再循環されるか、又は液体抜き出しライン38を介して抜き出されて余剰排液として排水される。

[0138] カソードC表面に電解析出した重金属類は、電極の交換により系外に取り出してもよい。あるいは電極の再生方法として、一時的に電極電位を例えば-0.1V程度まで上昇させて、カソードC表面から溶離させて重金属類濃縮液を形成させて回収しても

よい。電極再生時に印加する電位が高すぎる(例えば、銅電極の場合には0.0V程度)と、電極を構成する材料自身が溶解してしまうので、適正な範囲の電位に調整するか、印加時間を短くする。回収された重金属類は、重金属類汚染物として廃棄処分するか、あるいは重金属類原料として再利用してもよい。

[0139] 図4は、剪断力抑制手段の別の態様を示す概略説明図である。図4に示す浄化装置100は、重金属類を含む固体状被汚染物を供給する固体状被汚染物供給手段111と、酸又はアルカリ性物質を供給する酸又はアルカリ性物質供給手段112と、該固体状被汚染物と該酸又はアルカリ性物質を少なくとも含むスラリーに還元的雰囲気を提供するカソード113Cと、該カソード表面に作用する該スラリーによる剪断力を低減し且つ該カソードと該スラリーとの接触状態を維持するように制御する剪断力抑制手段と、を具備するスラリー形成槽110を備える。

[0140] 本浄化装置100において、還元的雰囲気は、スラリー形成槽110内に配置されたカソード113Cと、アノード113Aと、カソード制御用参照電極(水素標準電極)113Bと、カソード113C、アノード113A及び参照電極113Bの印加電圧を制御するための外部電源装置によって、スラリーに提供される。参照電極113Bは、制御する電極(カソード)の近傍に配置されている。図示した実施形態においては、カソード113Cとアノード113Aとの間に電解膜(隔膜)Mが位置づけられていて、アノード113Aとスラリーとの接触を希薄なものとするように構成されている。カソード113C、アノード113A、電解膜M及び参照電極113Bは、スラリー形成槽110内上方位置に位置づけられている。

[0141] スラリー形成槽110には、スラリーが強酸性雰囲気又は強アルカリ性雰囲気に維持されていることを監視するため、pH計116が備え付けられている。また、図示したスラリー形成槽110は、スラリーを形成するために場合によっては必要となる水を供給する水供給手段115を具備する。さらに、スラリー形成槽110底部には、処理後のスラリーを抜き出すための処理済スラリー抜き出し口122が設けられている。処理済スラリー抜き出し口122には、処理済スラリーを抜き出すためのスラリーポンプ123と、固液分離装置120が接続している。固液分離装置120には、固液分離により得られた処理水をスラリー形成槽110に再循環させる循環液供給手段(図示せず)が接続され

ている。

[0142] 図示した実施形態において、剪断力抑制手段は、スラリー形成槽上部に設けられたスラリー抜き出し口117と、槽底部に設けられたスラリー導入口118と、スラリー抜き出し口117からスラリー導入口118までスラリーを循環させる循環ポンプ119と、を含み、スラリーを槽底部から所望速度で上昇させて、スラリー形成槽110内に所望のスラリー固体粒度分布を提供するように構成されている。

[0143] また、スラリー形成槽110下部には、攪拌装置121が設けられていて、スラリー導入口118からスラリー形成槽110内に導入されたスラリーを十分に攪拌して、スラリー形成槽水平レベルでのスラリー中重金属類イオン濃度を一定にするように構成されている。

[0144] 次に、浄化装置110を用いて、重金属類で汚染されている固体状被汚染物を浄化する好ましい一態様を説明する。

[0145] まず、固体状被汚染物供給手段111を介して、土壤、汚泥、ヘドロ、焼却灰、堆積物などの重金属類で汚染されている固体状被汚染物をスラリー形成槽110に供給する。このとき、固体状被汚染物が非飽和状態、すなわち固体状被汚染物の空隙が水で飽和されていない場合には、水供給手段115及び／又は循環液供給手段(図示せず)を介して、適量の水を供給して、飽和状態とする。スラリー形成槽110内に供給された固体状被汚染物、及び場合によっては水及び／又は循環液を攪拌混合してスラリーを形成させる。pH計116によって、スラリーのpHを測定しながら、酸又はアルカリ性物質供給手段112を介して、酸性物質又はアルカリ性物質を供給し、スラリーのpHを3以下又は12以上となるように調整する。スラリーの酸化還元電位を測定しながら、カソード113Cの酸化還元電位が水素標準電極113Bに対して-0.16V以下となるように調整する。

[0146] 得られたスラリーは、循環ポンプ119の作動によって、スラリー形成槽110内を上昇流として流れ、スラリー形成槽110上部のスラリー抜き出し口117を介して抜き出され、スラリー導入口118を介して再びスラリー形成槽110に導入され、再び上昇流として流れる。スラリーの上昇流の速度は、循環ポンプ119の調整により行う。

[0147] 上昇流としてスラリー形成槽110内を流動するスラリー中では、還元的雰囲気及び

強酸性もしくは強アルカリ性雰囲気が維持され、固体状被汚染物から重金属類が溶出し、カソード113C表面に電解析出するようになる。このとき、カソード電極電位が低いほど、電解析出反応速度が上昇するが、低すぎると(例えば、鉛の場合には-0.6V以下)電解析出した重金属類は緻密な被膜を形成できず、被膜が剥離しやすくなるので、カソード電極電位を適正な範囲に調整する。

[0148] スラリーを上昇流としてスラリー形成槽110内を流動させることで、スラリー形成槽110下部に粒径の大きな固体が存在し、上部に粒径の小さな固体が流動するようになる。こうして、スラリー形成槽110内上方位置に位置づけられているカソード113C近辺には粒径の小さな固体を含むスラリーが流れ、カソード表面113Cに対する粒径の大きな固体による剪断力が排除される。よって、カソード113C表面に電解析出した重金属類は、スラリー、特にスラリー中の大きな粒径の固体による剪断力の影響を受けて、良好に堆積され得る。

[0149] 電流値の観測により、負方向の電流値が低下したことでスラリー形成槽110内での処理が完了したことを確認したら、スラリーポンプ123を作動させて、処理済スラリー抜き出し口122より処理済みのスラリーを抜き出し、固液分離装置120に圧送する。固液分離装置120にて、処理済みのスラリーを水溶液と浄化脱水固体(土壤、汚泥、ヘドロ、焼却灰、堆積物由来の固体脱水物など)とに分離する。分離された固体分は、重金属類で汚染されていない土壤、汚泥、ヘドロ又は焼却灰として処理してもよい。分離された水溶液は、循環液としてスラリー形成槽110に再循環させて再利用するか、もしくは余剰液として系外に排出してもよい。

[0150] カソード113C表面に電解析出した重金属類の後処理は、図3の装置について説明したように行うことができる。

[0151] 図5は、電解溶出と電解析出反応を利用して鉛、カドミウムなどを除去回収する本発明の好ましい第五の実施形態を示す概略説明図である。図5に示す浄化装置100Aは、重金属類を含む固体状被汚染物を供給する固体状被汚染物供給手段22と、酸又はアルカリを供給する酸又はアルカリ供給手段24と、還元的雰囲気を提供する還元的雰囲気供給手段と、を具備する浄化反応槽2を具備する。浄化反応槽2は、この例では上流側のスラリー形成部2aと下流側の分離部2bから構成され、この例

ではスラリー形成部2aは横断面が円形の槽であり、分離部2bはこれより幅狭の長方形の槽である。還元的雰囲気提供手段は、分離部2b内に配置された第1のアノードA-1と第2のアノードA-2、スラリー形成部2aに配置された溶出用カソード制御用参照電極B-1及び一対の溶出用カソードC-1a, C-1b、及び第1のアノードA-1と溶出用カソードC-1a, C-1bの間に配置された析出用カソード制御用参照電極B-2及び析出用カソードC-2からなる。溶出用C-1a, C-1bと第2のアノードA-2の間に溶出用電位を加える第1の電源装置と、析出用カソードC-2と第1のアノードA-1の間に析出用電位を加える第2の電源装置が設けられている。

[0152] 参照電極B-1及びB-2は、それぞれ制御する電極付近に配置されている。スラリー形成部2aには、内部のスラリーを均一にするための装置として例えば攪拌器等を備えることが望ましい。さらに、水を供給するための水供給手段26及び固液分離後の処理水を再利用するための循環液供給手段40aを設けてもよい。浄化反応槽2には、スラリーのpHを測定するためのpH計用電極28を挿入する。浄化反応槽2において形成されたスラリーを固液分離するための固液分離装置3及びスラリー搬送用のスラリーポンプ34が配備されていてもよい。アノード側で発生する酸化的雰囲気によってカソード側還元雰囲気が損なわれることがないように、例えば、距離を離す、カソード側からアノード側へ水流が存在するようにする、又は多孔壁又は隔膜Mを設けてもよい。また、この例では、分離部2bからスラリー形成部2aに液を戻す循環ポンプが設けられている。

[0153] この浄化装置100Aを用いて、重金属類で汚染されている固体状被汚染物を浄化する方法を説明する。まず、固体状被汚染物供給手段22を介して、土壌、汚泥、ヘドロ、焼却灰、堆積物などの重金属類で汚染されている固体状被汚染物を浄化反応槽2に供給する。このとき、固体状被汚染物が非飽和状態、すなわち固体状被汚染物の空隙が水で飽和していない場合には、水供給手段26又は循環液供給手段40bを介して適量の水を供給して、飽和状態とする。

[0154] 浄化反応槽2のスラリー形成部2a内で、供給された固体状被汚染物、及び場合によつては水及び／又は循環液を攪拌して、スラリー状にする。pH計用電極28を用いてスラリーのpHを測定しながら、酸又はアルカリ供給手段24を介して酸もしくはアル

カリを添加し、スラリーのpHを3以下又は12以上となるように調整する。スラリーの酸化還元電位を測定しながら、溶出用カソードC-1a, C-1b及び析出用カソードC-2の酸化還元電位が水素標準電極に対して-0. 16V以下となるように調整する。

[0155] この状態で、スラリー中では、固体状被汚染物から重金属類が溶出し、次いで析出用カソードC-2表面に電解析出するようになる。この時、低い電位であるほど電解析出反応速度は上昇するが、電位が低すぎると(例えば鉛の場合-0. 6V程度以下であると)電解析出時に重金属類が緻密な被膜を形成せず、いったん形成した被膜が剥離しやすくなるので、汚染物や装置の条件に応じて適当な電位を選定すべきである。

[0156] 次に、スラリーポンプ34を用いて、スラリーを固液分離機3に圧送し、水溶液と、浄化脱水固体(土壤、汚泥、ヘドロ、焼却灰、堆積物由来の固体脱水物など)とに分離させる。分離された固体分は、重金属類で汚染されていない土壤、汚泥、ヘドロ又は焼却灰などとして、処理することができる。分離された水溶液は、循環液として再利用されるか、余剰液として排水される。

[0157] また、析出用カソードC-2表面に電解析出した重金属類は、通常は電極を交換することにより系外に取り出される。また、析出用カソードC-2の再生方法として、一時的に析出用カソード電位を例えば、-0. 1V程度に上昇させることにより、析出用カソードC-2表面から溶離して重金属類濃縮液として回収される。これを、重金属類汚染物として廃棄するか、又は重金属類原料として再利用することができる。この時、析出用カソードC-2に過剰に高い電位を印加すると(例えば銅電極の場合0. 0V程度)析出用カソードC-2の材料そのものが溶解するので、析出用カソード素材の溶解しない範囲で析出用カソードC-2の再生のための電位を設定するか、あるいは高い電位を与える時間を短時間になるように制御することが望ましい。なお、析出用カソードC-2を一対設けておき、一方を交互に取り出すようにすれば、装置稼動を継続的に行うことができる。

[0158] なお、図5に示す実施形態においては、反応槽2を断面円形のスラリー形成層2a及び断面矩形のスラリー分離槽2bから構成し、スラリー形成層2a中央部に攪拌機を配置して、固体状被汚染物供給手段22、酸又はアルカリ供給手段24及び水供給手

段26をスラリー分離槽2bへの入口と径方向に対向する位置に設けている。このため、スラリー形成層2a内に供給された固体状被汚染物、酸又はアルカリ性物質、水は攪拌されて周方向に回転すると共にスラリー分離槽2b方向に押し流される。したがって2b部における押し出し流れ速度を循環ポンプを制御することにより前記周方向の回転速度よりも遅くなるようにすれば、2a部における溶出用カソードとの接触、溶出効率を維持しつつ2b部における析出用カソードへの剪断力を抑制できる。

[0159] 図7は、電解溶出と電解析出反応を利用して重金属を除去回収する本発明の好ましい第六の実施形態を示す概略説明図である。図7に示す反応槽2は、重金属類を含む固体状または液体状の被汚染物を供給するスラリー状または液体状の被汚染物供給手段22と、酸又はアルカリを供給する酸又はアルカリ供給手段24と、前記反応槽2中にあって前記スラリーまたは液体と接触しているカソードCと、前記反応槽2中に配置した底部の閉じた円筒形、箱状または袋状の隔膜ユニットMと、前記隔膜ユニットMの内部に配置されるアノードAと、該カソードCに還元電位を提供する還元電位提供手段を含む固体状または液体状の被汚染物の浄化装置である。反応槽2には、内部の反応液を均一にするための装置としてガス散気装置8のようなものを備えることが望ましい。さらに、水を供給するための水供給手段26及び固液分離後の処理水を再利用するための循環液供給手段(スラリー搬送ライン32、スラリーポンプ34、固液分離装置3、循環液搬送ライン40)が設けられていてもよい。

[0160] この反応槽2を用いて、重金属類で汚染されている固体状または液体状の被汚染物を浄化する方法を説明する。まず、固体状または液体状の被汚染物供給手段22を介して、土壤、汚泥、ヘドロ、焼却灰、堆積物、工業用排水、表流水、地下水、海水などの重金属類で汚染されている固体状または液体状の被汚染物を反応槽2に供給する。このとき、固体状または液体状の被汚染物が非飽和状態、すなわち固体状の被汚染物の空隙が水で飽和していない場合には、水供給手段26又は循環液供給手段(32, 34, 3, 40)を介して適量の水を供給して、飽和状態とする。反応槽2内で、供給された固体状または液体状の被汚染物、及び場合によっては水及び/又は循環液を攪拌して、スラリーまたは溶液状にする。pH計(図示せず)を用いて、スラリーのpHを測定しながら、酸又はアルカリ供給手段24を介して酸もしくはアルカリを添

加してスラリーのpHを3以下又は12以上となるように調整する。還元電位提供手段を用いて、カソードCの電位が水素標準電極に対して-0. 16V以下、または電流密度が+0. 01～+10A/L反応容器となるように還元電位を印加する。最適なカソード電位または電流密度は汚染物の濃度や装置の形状によって大きく変化するので、条件に応じて適切な印加電位を選定する。

[0161] 電解溶出、析出反応終了後、スラリーポンプ34を用いて、スラリーを固液分離機3に圧送し、水溶液と、浄化脱水固体(土壤、汚泥、ヘドロ、焼却灰、堆積物由来の固体脱水物など)と、に分離させる。被汚染物質が液体である場合は固液分離工程は必要ない。分離された固体分は、重金属類で汚染されていない土壤、汚泥、ヘドロ又は焼却灰などとして、処理することができる。分離された水溶液は、循環液として再利用されるか、余剰液として排水される。析出用カソードC表面に電解析出した重金属類は、電極を交換することにより系外に取り出されるか、または析出用カソードCの再生方法として一時的に析出用カソード電位を例えば-0. 1V程度に上昇させることにより析出用カソードC表面から溶離して重金属類濃縮液として回収され、重金属類汚染物として廃棄するか、又は重金属類原料として再利用することができる。この時、あまりにも高い電位を印加すると(例えば銅電極の場合0. 0V程度)析出用カソードの素材そのものが溶解するので、析出用カソード素材の溶解しない範囲で析出用カソードの再生のための電位を設定するか、あるいは高い電位を与える時間を短時間に管理することが望ましい。

実施例

[0162] 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例において用いた被検物は、各種工場敷地内から採取した土壤に、重金属類を配合して、所定濃度の重金属類含有土壤を調製したものである。

[0163] [実施例1]鉛汚染土壤の電解析出除去試験

図1に示すように、2000mL容プレキシグラス製リアクターの中央部に、陽イオン交換膜(トクヤマNEOSEPTA CMB)を設置して、リアクターを2分し、カソード区域及びアノード区域を設けた。

[0164] カソード区域に、難水溶性の鉛汚染土壌(鉛含有濃度5000mg/kg乾土;採取場所:Aペンキ工場)100gと、水道水800mLと、1:1塩酸50mLと、を添加し、テフロン(登録商標)製攪拌羽根で500rpmの速度で攪拌し、被験系とした。

[0165] 銅製金網のカソード電極を被験系内に挿入し、ポテンショスタット(定電位電源装置)を介してアノード電極と接続させた。

[0166] アノード区域には、水道水800mLと、1:1塩酸5mLと、を添加し、グラファイト製のアノード電極を挿入した。

[0167] 参照電極をカソード区域に挿入し、カソード電極電位が水素標準電極電位に対して-0.25Vとなるように、ポテンショスタットを調節した。カソード電極電位が-0.25Vに達してから20分間運転した後、リアクター内のスラリーをGF/B濾紙を用いて吸引濾過し、固液分離を行った。反応時間中、カソード区域のスラリーのpHは、1.0以下に維持した。吸引濾過後、濾液中の鉛濃度と濾過後の土壌中の鉛含有濃度をそれぞれ原子吸光法を用いて測定した。同じ実験装置を用いて、カソード電極電位を水素標準電極電位に対して0.0Vとなるように設定した対照系についても、同様に吸引濾過、固液分離を行い、濾液中及び濾過後の土壌中の鉛濃度を測定した。結果を表1に示す。

[0168] [表1]

表1 鉛汚染土壌の電解析出除去試験結果

実験系 (カソード電極電位V)	液相鉛溶出濃度 (液相への重量分配比%)	土壌中鉛残留濃度 (土壌への重量分配比%)	(電極への重量分配比%)*
被験系 (-0.25V)	0.05mg/L (0.01%)	52mg/kg (1.0%)	(98.9%)
対照系 (0.0V)	173mg/L (43.4%)	2349mg/kg (46.8%)	(9.8%)

*電極への鉛重量分配比は、添加した土壌中の鉛重量からの差し引き計算で求めた。

[0169] 表1より、重金属類固体状汚染物を含むスラリーを強酸性雰囲気及び還元的雰囲気を維持することで、土壌に付着していた難溶性の鉛のうち98%以上がカソード電極に付着して、土壌及び間隙水より除去されたことがわかる。

[0170] [実施例2]水銀汚染堆積物の電極還元洗浄試験

図2に示すように、2000mL容プレキシグラス製リアクターの中央部に、陽イオン交換膜(トクヤマ製NEOSEPTA CMB)を設置して、リアクターを2分し、カソード区域及

びアノード区域を設けた。

[0171] カソード区域に、難水溶性の水銀汚染堆積物(総水銀含有濃度125mg/kg乾土;採取場所:B薬品工場)100gと、水道水800mLと、1:1塩酸50mLと、を添加し、テフロン(登録商標)製攪拌羽根で500rpmの速度で攪拌し、窒素ガスの散気管を挿入して、10mL/minの速度でカソード区域を窒素曝気し、被験系とした。

[0172] チタン製金網のカソード電極を被験系内に挿入し、ポテンショスタットを介してアノード電極と接続させた。カソード区域から排出されるガスを捕集するために、過マンガン酸カリウム(50g/L)を含む1:4硫酸100mLを入れたガス洗浄瓶をリアクターに接続させた。

[0173] アノード区域には、水道水800mLと、1:1塩酸5mLと、を添加し、グラファイト製のアノード電極を挿入した。

[0174] 参照電極をカソード区域に挿入し、カソード電極電位を標準水素電極電位に対して-0.46Vとなるように、ポテンショスタットを調節した。カソード電極電位が-0.46Vに達してから20分間運転させた後、リアクター内のスラリーをGF/B濾紙を用いて吸引濾過し、固液分離を行った。カソード区域のpHは、1.0以下に維持した。リアクターからのガスを重金属トラップとしてのガス洗浄瓶に捕集させた。吸引濾過後、濾液中の総水銀濃度及び濾過後の堆積物中の水銀含有濃度を加熱気化原子吸光法用いて測定し、ガス洗浄瓶中に捕集された水銀濃度を原子吸光法を用いて測定した。

[0175] 同じ実験装置を用いてカソード電極電位を水素標準電極電位に対して+0.2Vとなるように設定した対照系についても、同様に吸引濾過し、固液分離した後、濾液、濾過後の堆積物及びガス洗浄瓶中の水銀濃度を測定した。結果を表2に示す。

[0176] [表2]

表2 水銀汚染堆積物の溶出試験結果

実験系 (カリト ⁺ 電極電位 V)	液相水銀溶出濃度 (液相への重量分配 比%)	堆積物中水銀残留濃度 (堆積物への重量分配 比%)	ガス洗浄瓶捕集水銀濃度 (気相への重量分配比%)*
被験系 (-0.46V)	0.03mg/L (0.03%)	1.0mg/kg (0.8%)	124mg/L (99.2%)
対照系 (+0.2V)	10mg/L (64%)	16mg/kg (12.8%)	29mg/L (23.2%)

[0177] 表2より、堆積物に付着していた難溶性の水銀のうち99%が、酸性条件下で還元電

位を印加することにより、堆積物及び間隙水中より除去されることがわかる。

[0178] [実施例3]鉛汚染土壌の電解析出除去に及ぼす隔膜の影響

図1に示すように、2000mL容プレキシグラス製リアクターの中央部に、陽イオン交換膜(トクヤマNEOSEPTA CMB)を設置して、リアクターを2分し、カソード区域及びアノード区域を設けた。カソード区域に、難溶性の鉛汚染土壌(鉛含有濃度5000mg/kg乾土;採取場所:Aペンキ工場)100gと、水道水800mLと、1:1塩酸50mLと、を添加し、テフロン(登録商標)製攪拌羽根で500rpmの速度で攪拌し、被験系とした。銅製金網のカソード電極を被験系内に挿入し、ポテンショスタット(定電位電源装置)を介してアノード電極と接続させた。アノード区域には、水道水800mLと、1:1塩酸5mLと、を添加し、酸化ルテニウム被覆チタン製のアノード電極を挿入した。

[0179] 参照電極をカソード区域に挿入し、カソード電極電位が水素標準電極電位に対して-0.25Vとなるように、ポテンショスタットを調節した。カソード電極電位が-0.25Vに達してから20分間運転した後、リアクター内のスラリーを遠心分離し、固液分離を行った。反応時間中、カソード区域のスラリーのpHは、1.0以下に維持した。

[0180] 遠心分離後、液相中の鉛濃度と土壌中の鉛含有濃度をそれぞれ原子吸光法を用いて測定した。

[0181] 同じ実験装置を用いて、隔膜を取り除いてカソード液とアノード液が混合する状態となった対照系についても、カソード電極電位-0.25Vの定電位制御(対照系1)、または1A/L反応液の定電流制御条件下(対照系2)で20分間運転を行い、同様に遠心分離を行い、液相中及び土壌中の鉛濃度を測定した。結果を表3に示す。

[0182] [表3]

表3 鉛汚染土壌の電解析出除去に及ぼす隔膜の影響試験結果

実験系 (電位/電流制御条件)	液相鉛溶出濃度 (液相への重量分配比%)	土壌中鉛残留濃度 (土壌への重量分配比%)	(電極への重量 分配比%)*
被験系 (-0.25V)	0.04mg/L (0.01%)	54mg/kg (1.1%)	(98.9%)
対照系1 (-0.25V)	22mg/L (8.8%)	4128mg/kg (83%)	(8.2%)
対照系2 (1A/L)	1mg/L (0.4%)	3614mg/kg (72%)	(27.6%)

*電極への鉛重量分配比は、添加した土壌中の鉛重量からの差し引き計算で求めた。

[0183] 対照系1においては、カソード-アノード間の電流が0.1A程度しか発生せず、反応速度が非常に遅いことが示された。対照系2においてはカソード電位が-5V程度

まで低下する現象が認められたが、このような強い還元電位条件に於いても、隔膜がアノードカソードの間に存在しないと系内の固体状被汚染物がカソードだけでなくアノードにも接触してしまう結果、固相からの鉛溶出は進行しなかつた。一方、隔膜を配置した被験系においては、重金属類固体状汚染物を含むスラリーを強酸性雰囲気及び還元的雰囲気を維持することで、土壤に付着していた難溶性の鉛のうち98%以上がカソード電極に付着して、土壤及び間隙水より除去された。

[0184] [実施例4]飛灰中の鉛の電解析出除去試験

図1に示すように、2000mL容プレキシグラス製リアクターの中央部に、陽イオン交換膜(トクヤマNEOSEPTA CMB)を設置して、リアクターを2分し、カソード区域及びアノード区域を設けた。カソード区域に、ごみ焼却飛灰をさらにプラズマで溶融した際に生じる溶融飛灰(鉛含有濃度36g/kg;採取場所:Cごみ焼却溶融炉)100gと、水道水700mLと、1:1塩酸150mLと、を添加し、テフロン(登録商標)製攪拌羽根で500rpmの速度で攪拌し、被験系とした。銅製金網のカソード電極を被験系内に挿入し、ポテンショスタット(定電位電源装置)を介してアノード電極と接続させた。アノード区域には、水道水710mLと、1:1硫酸90mLと、を添加し、酸化ルテニウム被覆チタン製のアノード電極を挿入した。

[0185] 参照電極をカソード区域に挿入し、カソード電極電位が水素標準電極電位に対して-0.25Vとなるように、ポテンショスタットを調節した。カソード電極電位が-0.25Vに達してから60分間運転した後、リアクター内のスラリーを遠心分離し、固液分離を行った。反応時間中、カソード区域のスラリーのpHは、1.0以下に維持した。遠心分離後、液相中の鉛濃度と土壤中の鉛含有濃度をそれぞれ原子吸光法を用いて測定した。

[0186] 同じ実験装置を用いて、カソード電極電位を水素標準電極電位に対して-0.1Vとなるように設定した対照系についても60分間運転を行い、同様に遠心分離を行い、液相中及び土壤中の鉛濃度を測定した。結果を表4に示す。

[0187] [表4]

表4 飛灰中の鉛の電解析出除去試験結果

実験系 (電位制御条件)	液相鉛溶出濃度 (液相への重量分配比%)	飛灰中鉛残留濃度 (飛灰への重量分配比%)	(電極への重量分配比%)*
被験系 (-0.25V)	0.08mg/L (0.002%)	420mg/kg (1.2%)	(98.8%)
対照系 (-0.1V)	222mg/L (6.2%)	27500mg/kg (76%)	(17.8%)

*電極への鉛重量分配比は、添加した飛灰中の鉛重量からの差し引き計算で求めた。

[0188] 表4より、被験系においては、重金属類汚染飛灰を含むスラリーを強酸性雰囲気及び還元的雰囲気(水素標準電極に対して-0.25V)を維持することで、飛灰中の鉛のうち98%以上がカソード電極に付着して、固相及び液相より除去されたことがわかる。

[0189] [実施例5]鉛汚染土壌の電解析出除去試験

実施例1と同様の条件下で、カソード電位を-0.16Vに設定して20分間運転した時の鉛除去試験結果を以下に示す。

[0190] [表5]

表5 鉛汚染土壌の電解析出除去試験結果

実験系 (電位制御条件)	液相鉛溶出濃度 (液相への重量分配比%)	土壌中鉛残留濃度 (土壌への重量分配比%)	(電極への重量分配比%)*
被験系 (-0.16V)	0.07mg/L (0.01%)	90mg/kg (1.8%)	(98.2%)

*電極への鉛重量分配比は、添加した土壌中の鉛重量からの差し引き計算で求めた。

[0191] [実施例6]鉛汚染土壌の電解析出除去試験

図3に示すように、2000mL容アクリル製容器をスラリー形成槽として用いた。スラリー形成槽のほぼ中央部に、陽イオン交換膜(トクヤマNEOSEPTA CMB)を設置して、槽を2分し、それぞれカソード区域及びアノード区域とした。

[0192] カソード区域に、難水溶性の鉛汚染土壌(鉛含有濃度5000mg/kg乾土;採取場所:D自動車工場)100gと、水道水800mLと、1:1塩酸50mLと、を添加し、テフロン(登録商標)製攪拌羽根で500rpmの速度で攪拌し、被験系とした。

[0193] 銅製金網のカソードを被験系内に挿入し、ポテンショスタット(定電位電源装置)を介してアノードと接続させた。カソード近傍に、ナイロン製のメッシュ(目の大きさ1.0mm)で構成される保護部材で隔壁を形成し、カソード表面にスラリー中大きな粒径

の固体による剪断力が作用しないようにした。

[0194] アノード区域には、水道水800mLと、1:1塩酸5mLと、を添加し、グラファイト製のアノードを挿入した。

[0195] 参照電極をカソード区域に挿入し、カソード電極電位が水素標準電極電位に対して-0. 25Vとなるように、ポテンショスタットを調節した。カソード電極電位が-0. 25Vに達してから20分間運転した後、槽内のスラリーをGF/B濾紙を用いて吸引濾過し、固液分離を行った。反応時間中、カソード区域のスラリーのpHは、1. 0以下に維持した。吸引濾過後、濾液中の鉛濃度と濾過後の土壤中の鉛含有濃度をそれぞれ原子吸光法を用いて測定した。カソード保護部材を用いなかった点を除いて被験系と同じ実験装置を用いて構成した対照系についても、同様に吸引濾過、固液分離を行い、濾液中及び濾過後の土壤中の鉛濃度を測定した。結果を表6に示す。

[0196] [表6]

表6 鉛汚染土壤の電解析出試験結果

実験系	液相溶出濃度 (液相への重量分配比%)	土壤中残留濃度 (土壤への重量分配比%)	電解析出分* (電極への重量分配比%)
被験系	0.05 mg/L (0.01%)	225 mg/kg (4.50%)	95.5%
対照系	0.09 mg/L (0.02%)	423 mg/kg (8.46%)	91.5%

* 電極への鉛重量分配比は、添加した土壤中に残留する鉛重量からの差し引き計算で求めた。

[0197] 表6より、カソードに付与されるスラリーによる剪断力を抑制することで、電極に分配される鉛濃度が増加していることがわかる。よって、本発明により、カソード表面に電解析出した重金属類の剥離及び再溶解が防止できることが確認された。

[0198] [実施例7] 鉛汚染土壤の電解析出除去試験

図4に示すように、高さ0. 4m、横幅0. 1m、奥行き0. 05mの内容量2000mLのアクリル製反応槽を中央部で陽イオン交換膜(トクヤマNEOSEPTA CMB)を用いて、それぞれ、高さ0. 4m、横幅0. 05m、奥行き0. 05mの寸法の区画に分けて、カソード区画及びアノード区画とした。カソード区画に、難水溶性の鉛汚染土壤(鉛含有濃度5000mg/kg乾土;採取場所:D自動車工場)100gと、水道水800mLと、1:1塩酸50mLと、を添加し、テフロン(登録商標)製攪拌羽根で500rpmの速度で攪拌し、被験系とした。銅製金網のカソードを被験系内に水面2cmの深さに設置し、ポテンショ

スタッフ(定電位電源装置)を介してアノードと接続させた。また、タイゴンチューブと循環ポンプを使用して上部から上澄みを吸引し、装置底部から再注入する循環系を構成した。循環水流は、土壤に含まれる細粒画分のみがカソードに到達でき、カソード表面に析出した鉛が剥離しない流速(本実施例においては、0.5L/minであった)に調節した。

[0199] アノード区画には、水道水800mLと、1:1塩酸5mLと、グラファイト製のアノードを挿入した。参照電極をカソード区画に挿入して、カソードの電位が水素標準電極に対して-0.25Vとなるように、ポテンショスタッフを調節した。カソードの電位が-0.25Vに達してから20分間運転して、反応槽内のスラリーをGF/B濾紙を用いて吸引濾過して、固液分離を行った。反応時間中、カソード区画内のスラリーのpHは1.0以下に維持した。吸引濾過後、濾液中の鉛濃度と濾過後の土壤中に残留した鉛含有濃度をそれぞれ原子吸光法で測定した。

[0200] スラリー循環系を備えていない対照系を作製し、被験系と同様の実験条件で吸引濾過、固液分離をした後、濾液中及び濾過後の土壤中に残留した鉛含有濃度を原子吸光法で測定した。結果を下記表7に示す。

[0201] [表7]

表7 鉛汚染土壤の電解析出試験結果

実験系	液相溶出濃度 (液相への重量分配比%)	土壤中残留濃度 (土壤への重量分配比%)	電解析出分* (電極への重量分配比%)
被験系	0.05 mg/L (0.01%)	132 mg/kg (2.64%)	97.3%
対照系	0.08 mg/L (0.02%)	471 mg/kg (9.42%)	90.5%

*電極への鉛重量分配比は、添加した土壤中に残留する鉛重量からの差し引き計算で求めた。

[0202] [実施例8]鉛汚染土壤の電解析出除去試験

図5に示すように、2400mlアクリル製の浄化反応槽2をカソード側1400ml、アノード側1000mlになるように陽イオン交換膜(DuPont社製NAFION)Mで中央を仕切る。スラリー形成部2aにおいて膜に最も近い位置に、析出用カソードC-2として銅電極を、膜から最も遠い位置に、溶出用カソードC-1a, C-1bとして銅電極をそれぞれ設置した。分離部2bには膜から2cmの位置にアノードA-1, A-2としてカーボン電極(東海カーボン社製)を2本設置した。両カソードは並列に配線されており、ポテンショス

タット(定電位電源装置)を介してアノードと接続した。

[0203] スラリー形成部2aには難水溶性の鉛汚染土壌(鉛含有濃度5000mg/kg乾土;採取場所:E化学工場)100gと、水道水1300mLと、1:1塩酸80mLと、を添加し、PTFE(テトラフルオロエチレン重合体)製攪拌羽根で500rpmの速度で攪拌することにより均一に近い状態に保たれている。分離部2bについては水道水800mLに1:1硫酸5mLを添加し、被験系とした。参照電極B-1をカソード区域に挿入し、カソードの電位が水素標準電極に対して-0.25Vとなるようにポテンショスタットを調節した。カソードの電位が-0.25Vに達してから20分間運転後、浄化反応槽2内のスラリーをGF/B濾紙を用いて吸引濾過し、固液分離を行った。反応時間中、カソード区域内のスラリーのpHは1.0以下に維持した。吸引濾過後、濾液中の鉛濃度と濾過後の土壌中の鉛含有濃度をそれぞれ原子吸光法で測定した。溶出用カソードC-1a, C-1bを取り除いた以外は同様の条件で行った対照系についても、同様に吸引濾過、固液分離後、濃液中及び濾過後の土壌中の鉛濃度を測定した。結果を表8に示す。

[0204] [表8]

表8 鉛汚染土壌の電解析出除去試験結果

実験系	液相溶出濃度 (液相への重量分配比%)	土壌中残留濃度 (土壌への重量分配比%)	(電極への重量分配比%)*
被検系	0.05mg/L(0.01%)	77mg/kg(1.54%)	(98.4%)
対照系	0.08mg/L(0.02%)	166mg/kg(3.32%)	(96.6%)

* 電極への鉛重量分配比は、添加した土壌中の鉛重量からの差し引き計算で求めた。

[0205] 表8より、カソードを溶出用、析出用として複数使用することで、固体状被汚染物に含

まれる重金属類に対し、従来の技術より優れた除去効果が得られたことが理解される。

[0206] [実施例9]複数電極による鉛汚染土壌の電解析出除去試験

図6に示すように、角型の2400mL透明ポリ塩化ビニル製浄化反応槽をカソード側1400mL、アノード側1000mLになるように陽イオン交換膜(DuPont社製NAFION)Mで中央を仕切る。カソード区域において膜に最も近い位置に、析出用カソードC-2として銅電極を、膜から最も遠い位置に、溶出用カソードC-1として銅電極をそれぞれ設

置した。アノード区域には膜から2cmの位置にアノードAとしてカーボン電極(東海カーボン社製)を1本設置した。両カソードは並列に配線されており、ポテンショスタット(定電位電源装置)を介してアノードと接続した。

[0207] カソード区域には難水溶性の鉛汚染土壌(鉛含有濃度5000mg/kg乾土;採取場所:E化学工場)100gと、水道水1300mLと、1:1塩酸80mLと、を添加し、PTFE(テトラフルオロエチレン重合体)製攪拌羽根で500rpmの速度で攪拌することにより均一に近い状態に混合した。アノード区域については水道水800mlに1:1硫酸5mLを添加し、被験系とした。参照電極B-1をカソード区域に挿入し、カソードの電位が水素標準電極に対して-0.25Vとなるようにポテンショスタットを調節した。カソードの電位が-0.25Vに達してから20分間運転後、浄化反応槽2内のスラリーをGF/B濾紙を用いて吸引濾過し、固液分離を行った。反応時間中、カソード区域内のスラリーのpHは1.0以下に維持した。吸引濾過後、濾液中の鉛濃度と濾過後の土壌中の鉛含有濃度をそれぞれ原子吸光法で測定した。溶出用カソードC-1を取り除いた以外は同様の条件で行った対照系についても、同様に吸引濾過、固液分離後、濾液中及び濾過後の土壌中の鉛濃度を測定した。結果を以下に示す。

[0208] [表9]

表9 複数電極による鉛汚染土壌の電解析出除去試験結果

実験系 (電位制御条件)	液相鉛溶出濃度 (液相への重量分配比%)	土壌中鉛残留濃度 (土壌への重量分配比%)	(電極への重量分配比%)*
被験系 (-0.25V)	0.04mg/L (0.01%)	70mg/kg (1.4%)	(98.6%)
対照系 (-0.25V)	0.09mg/L (0.02%)	160mg/kg (3.2%)	(96.8%)

* 電極への鉛重量分配比は、添加した土壌中の鉛重量からの差し引き計算で求めた。

[0209] [実施例10]鉛汚染土壌の電解析出除去試験

図13及び図14(図13の上面図)に示す2000L容角型リアクター(幅2m、奥行き1m、深さ1m)に、鉛汚染土壌(鉛含有濃度3000mg/kg乾土;採取場所:Aペンキ工場)200kgと、水道水1600Lと、1:1塩酸100Lと、を添加し、リアクター底部に窒素ガス散気管6本を配して2m³/分の通気速度でガス攪拌し、被験系とした。図14に示すように直径60mmの円筒形の隔膜ユニット(アストムED-CORE)およびアノード10ユニットを配し(有効膜面積1.5m²)、各ユニットの周囲に銅製金網からなるカソードを星形に配備

した。隔膜ユニット中には5%硫酸液を充填してアノード反応液とした。カソードを整流器を介してアノードに接続し、+2000Aの定電流で20分間運転した。運転開始直後のカソード電位は、0.0V程度であったが、数分で-0.3V程度まで低下した。この間に液中の酸化力のある物質が還元消費されたと考えられる。その後運転を停止する20分後までに徐々に-0.66Vまで低下した。この間に鉛の析出が進んで液相鉛濃度が低下し、定電流維持の為に低い電位へシフトしたものと考えられる。

[0210] 20分運転後、リアクター内のスラリーを採取し、遠心分離後にGF/B濾紙を用いて吸引濾過し、固液分離を行った。吸引濾過後、濾液中の鉛濃度と濾過後の土壤中の鉛含有濃度をそれぞれ原子吸光法を用いて測定した。対照系として、図15および図16に示すように図13及び図14の装置の両端の壁面を取り外して10cm角の格子枠で陽イオン交換平膜(アストムNEOSEPTA CMB)を有効面積1.44m²となるように固定し、その外側に容積200Lのアノード区域を設け、被験系で用いたのと同じアノード10本を各5本ずつ浸漬し、反応液として5%硫酸液を充填した。リアクター容器中には被験系で用いたのと同じカソード10個を配置した。その他の条件は被験系と同一として、定電流運転を20分間行った後に鉛濃度を測定した。結果を表10に示す。

[0211] [表10]

表10 鉛汚染土壤の電解析出除去試験結果

実験系	液相溶出濃度 (液相への重量分配比%)	土壤中残留濃度 (土壤への重量分配比%)	(電極への重量分配 比%)*
円筒膜ユニット (被験系)	0.3mg/L (0.07%)	45mg/kg (1.5%)	(98.4%)
平膜 (対照系)	27mg/L (6.4%)	414mg/kg (13.8%)	(79.8%)

* 電極への鉛重量分配比は添加した土壤中の鉛重量からの差し引き計算で求めた。

[0212] 表10より、平膜の代わりに隔膜ユニットを適用してその周囲にカソードを配置することで、大型のリアクターであっても効率的に鉛の電解析出が進行し、土壤に付着していた難溶性の鉛のうち98%以上が電極に付着して、土壤及び間隙水より除去できたことがわかる。このように本発明を用いることにより、固体被汚染物に含まれる鉛に対し、従来の技術より優れた除去効果が得られた。

[0213] [実施例11]スズ汚染土壌の電解析出除去試験

図13及び図14に示す2000L容角型リアクターを被験系に、図15及び図16(図15の上面図)に示す改造した2000L容角型リアクターを対照系として実施例10と同様に試験を行った。被汚染物として、鉛汚染土壌の代わりにスズ汚染土壌(スズ含有濃度530mg/kg乾土;採取場所:F薬品工場)200kgを用いた。結果を表11に示す。

[0214] [表11]

表11 スズ汚染土壌の電解析出除去試験結果

実験系	液相溶出濃度 (液相への重量分配比%)	土壤中残留濃度 (土壤への重量分配比%)	(電極への重量分配比%)*
円筒膜ユニット (被験系)	0.2mg/L (0.3%)	24mg/kg (4.5%)	(95.2%)
平膜 (対照系)	4.5mg/L (7.2%)	78mg/kg (14.7%)	(78.1%)

* 電極へのスズ重量分配比は添加した土壤中のスズ重量からの差し引き計算で求めた。

[0215] 表11より、平膜の代わりに隔膜ユニットを適用してその周囲にカソードを配置することで、大型のリアクターであっても効率的にスズの電解析出が進行し、土壤に付着していた難溶性のスズのうち95%以上が電極に付着して、土壤及び間隙水より除去できたことがわかる。このように本発明を用いることにより、スズに対しても、従来の技術より優れた除去効果が確認できた。

産業上の利用可能性

[0216] 本発明によれば、重金属類で汚染されている、例えば、土壤、汚泥、堆積物、廃棄物、焼却灰等の固体状被汚染物から、固体状被汚染物に含まれている重金属類の難溶性の画分(部分)まで確実に除去することができ、固体状被汚染物中の重金属類含有濃度そのものを低下させることができるので、処理時点のみならず将来にわたって重金属類の溶出による二次汚染によるリスクを排除することが可能となる、という効果が得られる。

[0217] また、本発明によれば、重金属類で汚染されている、例えば、土壤、汚泥、堆積物、廃棄物、焼却灰等の固体状被汚染物から、重金属類の難溶性の画分(部分)まで確実に除去することができ、固体状被汚染物に含まれている重金属類をカソード表

面に電解析出させた後の重金属類のカソード表面からの剥離及びスラリー中への再溶解を防止することができる。

[0218] さらに、本発明によれば、重金属類で汚染されている、例えば、土壌、汚泥、堆積物、廃棄物、焼却灰、工業用排水、表流水、地下水、海水等の固体状または液体状の被汚染物から、溶出用カソードにより固体状または液体状の被汚染物に含まれている重金属類の難溶性の画分(部分)から確実に溶出させ、水溶液中に溶出してきた重金属類を析出用カソードに析出させることによって従来技術よりも確実に重金属類を除去することができる。実際の環境浄化に必要な大型装置においても、隔膜-電極ユニットの数を増やすことによって膜間の距離及び/または電極と反応液(またはスラリー)間の距離を維持できるので、除去効率及び反応速度を低下させること無く処理を行うことができる。

請求の範囲

[1] 重金属類を含む固体状被汚染物から重金属類を除去する方法であって、該固体状被汚染物からの重金属類イオンの溶出工程と、該溶出した重金属類イオンを該固体状被汚染物及び間隙水から分離させる分離工程と、を同一の容器内で並行して行い、該重金属類イオンの溶出及び分離が完了するまで、該固体状被汚染物を還元的雰囲気及び強酸性もしくは強アルカリ性雰囲気の共存下に維持することを特徴とする固体状被汚染物の浄化方法。

[2] 前記還元的雰囲気は、カソード電極電位を水素標準電極電位に対して-0. 16V以下とすることにより提供されることを特徴とする請求項1に記載の方法。

[3] 前記還元的雰囲気は、カソード電極電位を水素標準電極電位に対して-0. 25V以下とすることにより提供されることを特徴とする請求項1に記載の方法。

[4] 前記還元的雰囲気は、カソードからアノードへの電流密度を0. 01～10A/L反応液の範囲内で制御することにより提供されることを特徴とする請求項1に記載の方法。
。

[5] 前記強酸性雰囲気は、前記固体状被汚染物の間隙水のpHが3以下であり、前記強アルカリ性雰囲気は、前記固体状被汚染物の間隙水のpHが12以上である請求項1ないし4のいずれか1項に記載の方法。

[6] 前記重金属類イオンの分離工程は、カソード表面への重金属類の析出工程を含み、この際、前記固体状被汚染物を少なくとも含むスラリーによりカソード表面に作用する剪断力によって重金属類の析出が阻害されないよう、該スラリーの流れを該カソード表面に作用する剪断力を低減するように整流又は抑制する条件下で、前記重金属類を該カソード表面上に析出させることを特徴とする請求項1ないし5のいずれか1項に記載の固体状被汚染物の浄化方法。

[7] 前記剪断力の低減は、カソードを前記スラリー中において上方に位置づけて、前記スラリー中の小さな粒径の固体がスラリー中において上方位置に存在し、大きな粒径の固体がスラリー中において下方位置に存在するように、前記スラリー中の固体粒度分布を制御することによりなされることを特徴とする、請求項6に記載の方法。

[8] 前記スラリー中の固体粒度分布は、前記スラリーの流速を制御した上昇流を与える

ことで制御されることを特徴とする、請求項7に記載の方法。

- [9] 前記反応槽中に複数枚のカソードを配置し、前記溶出工程及び前記分離工程を該反応槽内で並行して行わせることを特徴とする請求項1ないし8のいずれか1項に記載の固体状被汚染物の浄化方法。
- [10] 前記複数のカソードのうち、少なくとも1つは重金属イオンを溶出させる作用を主とする溶出用カソードであり、他のカソードの少なくとも1つは重金属イオンを析出させる作用を主とする析出用カソードであることを特徴とする請求項9に記載の固体状被汚染物の浄化方法。
- [11] 前記析出用カソードは、前記溶出用カソードよりもアノードに近い位置に配置されていることを特徴とする請求項10に記載の固体状被汚染物の浄化方法。
- [12] 前記析出用カソードと前記溶出用カソードとを互いに異なる電極電位に制御することを特徴とする請求項10又は請求項11に記載の固体状被汚染物の浄化方法。
- [13] 前記析出用カソード及び前記溶出用カソードは標準電極電位が互いに異なる物質からなり、標準電極電位が相対的に高い物質を析出用カソードとして用い、標準電極電位が相対的に低い物質を溶出用カソードとして用いることを特徴とする請求項10ないし請求項12のいずれか1項に記載の固体状被汚染物の浄化方法。
- [14] 前記析出用カソードは、前記溶出用カソードよりも、析出した重金属類が電着やすい物質から構成されていることを特徴とする請求項10ないし請求項13のいずれか1項に記載の固体状被汚染物の浄化方法。
- [15] 重金属類を含む固体状被汚染物を供給する固体状被汚染物供給手段と、還元的雰囲気を提供するカソードと、隔膜と、アノードと、を具備し、該隔膜によって該アノードを含むアノード区域と、該カソード及び該固体状被汚染物供給手段を含むカソード区域と、が形成され、該カソード区域は還元的雰囲気及び強酸性若しくは強アルカリ性雰囲気に維持され、該固体状被汚染物からの重金属類イオンの溶出及び該溶出した重金属類イオンの該固体状被汚染物及び間隙水からの分離を並行して行う反応槽を含む固体状被汚染物の浄化装置。
- [16] さらに、前記反応層の前記カソード区域には、酸性物質又はアルカリ性物質を供給

する酸性物質又はアルカリ性物質供給手段が設けられていることを特徴とする請求項15に記載の固体状被汚染物の浄化装置。

- [17] さらに、前記反応槽には、前記反応槽に供給された固体状被汚染物を少なくとも含むスラリーによる前記カソード表面に作用する剪断力を低減し且つ前記カソードと該スラリーとの接触状態を維持するように制御する剪断力抑制手段が設けられていることを特徴とする請求項15又は16に記載の固体状被汚染物の浄化装置。
- [18] 前記剪断力抑制手段は、前記スラリーを所定流速の上昇流として与えるスラリー上昇流提供手段であることを特徴とする請求項17に記載の固体状被汚染物の浄化装置。
- [19] 前記スラリー上昇流提供手段は、前記反応槽内上部に設けられたスラリー抜き出し口と、前記反応槽底部に設けられたスラリー導入口と、該スラリー抜き出し口から該スラリー導入口までスラリーを循環させる循環ポンプと、を含み、スラリーを前記反応槽内にて槽底部から所望速度で上昇させるように構成されていることを特徴とする請求項18に記載の固体状被汚染物の浄化装置。
- [20] 前記剪断力抑制手段は、前記カソード表面に作用するスラリー流の剪断力を低減するようにスラリー流を整流する整流機構であって、板材、多孔材、格子状材料及び網目状材料から選択される1種以上の材料から構成される整流部材であることを特徴とする請求項17に記載の固体状被汚染物の浄化装置。
- [21] 前記反応槽には、複数の前記カソードが配置されていることを特徴とする請求項15ないし請求項20のいずれか1項に記載の固体状被汚染物の浄化装置。
- [22] 前記複数のカソードのうち、少なくとも1つは重金属イオンを溶出させる作用を主とする溶出用カソードであり、他のカソードの少なくとも1つは重金属イオンを析出させる作用を主とする析出用カソードであることを特徴とする請求項21に記載の固体状被汚染物の浄化装置。
- [23] 前記析出用カソードは、前記溶出用カソードよりもアノードに近い位置に配置されていることを特徴とする請求項22に記載の固体状被汚染物の浄化装置。
- [24] 前記析出用カソードと前記溶出用カソードとを互いに異なる電極電位に制御することを特徴とする請求項22又は請求項23に記載の固体状被汚染物の浄化装置。

[25] 前記析出用カソード及び前記溶出用カソードは標準電極電位が互いに異なる物質からなり、標準電極電位が相対的に高い物質を析出用カソードとして用い、標準電極電位が相対的に低い物質を溶出用カソードとして用いることを特徴とする請求項22ないし請求項24のいずれか1項に記載の固体状被汚染物の浄化装置。

[26] 前記析出用カソードは、前記溶出用カソードよりも、析出した重金属類が電着やすい物質から構成されていることを特徴とする請求項22ないし請求項25のいずれか1項に記載の固体状被汚染物の浄化装置。

[27] 前記アノードを囲むように前記隔膜を位置づけて、前記隔膜の内側に前記アノード区域を形成し、前記隔膜の外側に前記カソード区域を形成することを特徴とする請求項15ないし請求項26のいずれか1項に記載の固体状被汚染物の浄化装置。

[28] 前記隔膜は、隔膜単独もしくは隔膜と他の補強材との組み合わせから構成される円筒形、箱状又は袋状の形態にユニット化されており、ユニット内部に前記アノードを位置づけることを特徴とする請求項27に記載の固体状被汚染物の浄化装置。

[29] 前記カソードは、前記隔膜を囲むように、星形または放射状に配置されることを特徴とする請求項27又は請求項28に記載の固体状被汚染物の浄化装置。

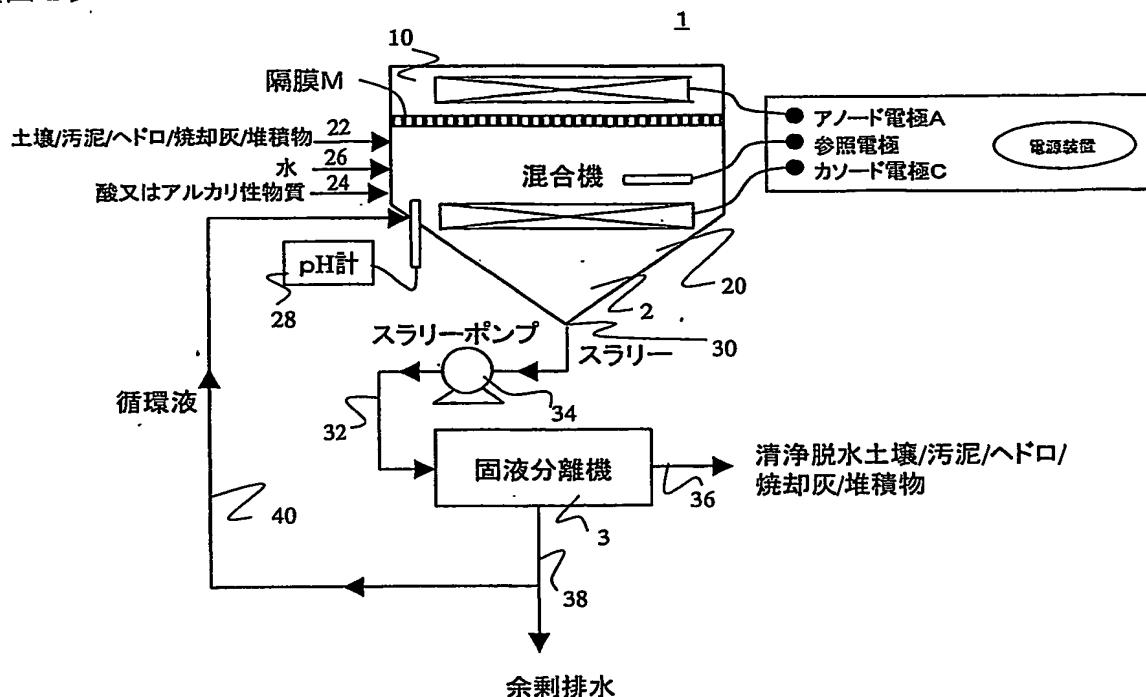
[30] 重金属類を含む液体状被汚染物を浄化する装置であって、還元的雰囲気を提供するカソードと、隔膜と、アノードと、を具備する反応槽を含み、
該アノードを囲むように該隔膜を位置づけて、該隔膜の内側にアノード区域が形成され、該隔膜の外側にカソード区域が形成されていることを特徴とする浄化装置。

[31] さらに、前記反応槽に酸又はアルカリを供給する酸又はアルカリ供給手段が設けられていることを特徴とする請求項30に記載の浄化装置。

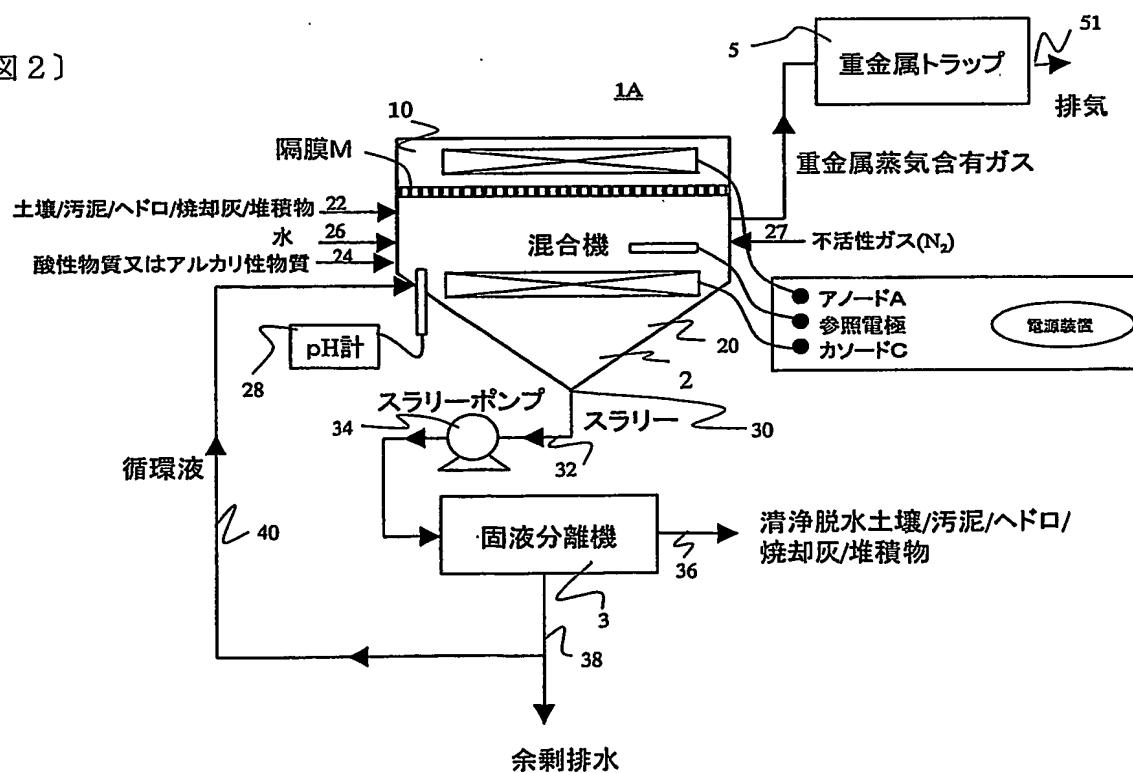
[32] 前記隔膜は、隔膜単独もしくは隔膜と他の補強材との組み合わせから構成される円筒形、箱状又は袋状の形態にユニット化されており、ユニット内部に前記アノードを位置づけることを特徴とする請求項30又は31に記載の浄化装置。

[33] 前記カソードは、前記隔膜を囲むように、星形または放射状に配置されることを特徴とする請求項30ないし32のいずれか1項に記載の浄化装置。

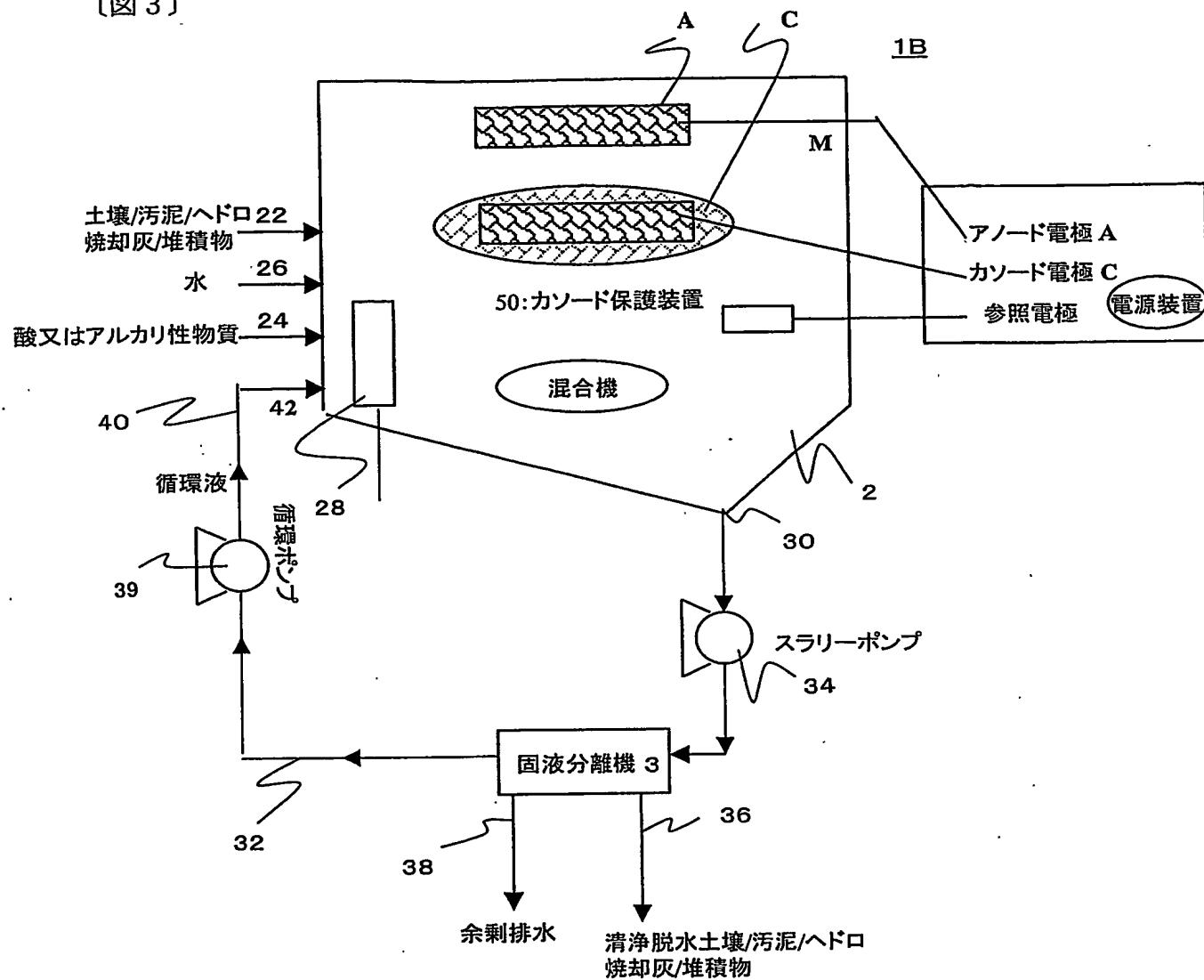
[図 1]



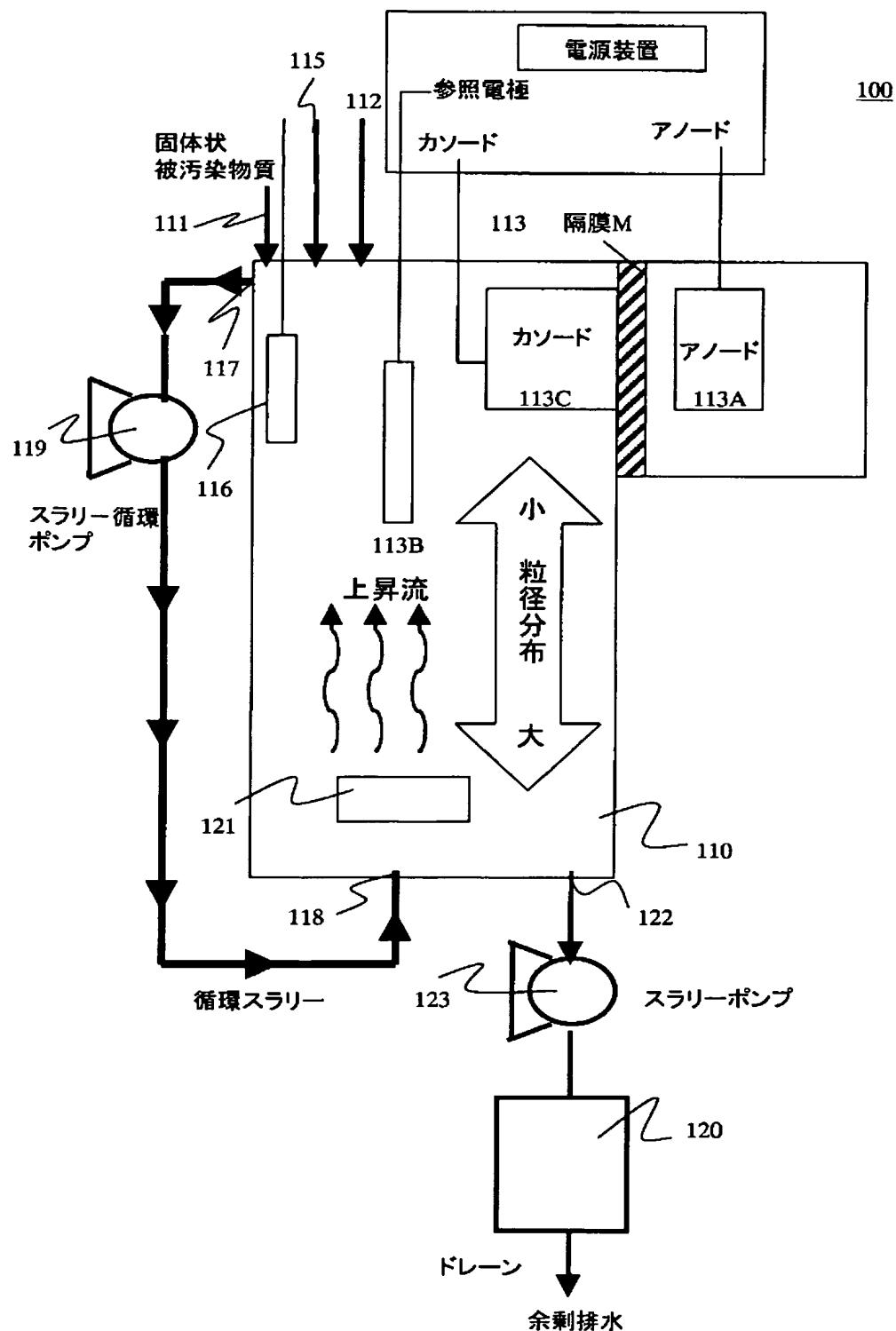
[図 2]



〔図3〕

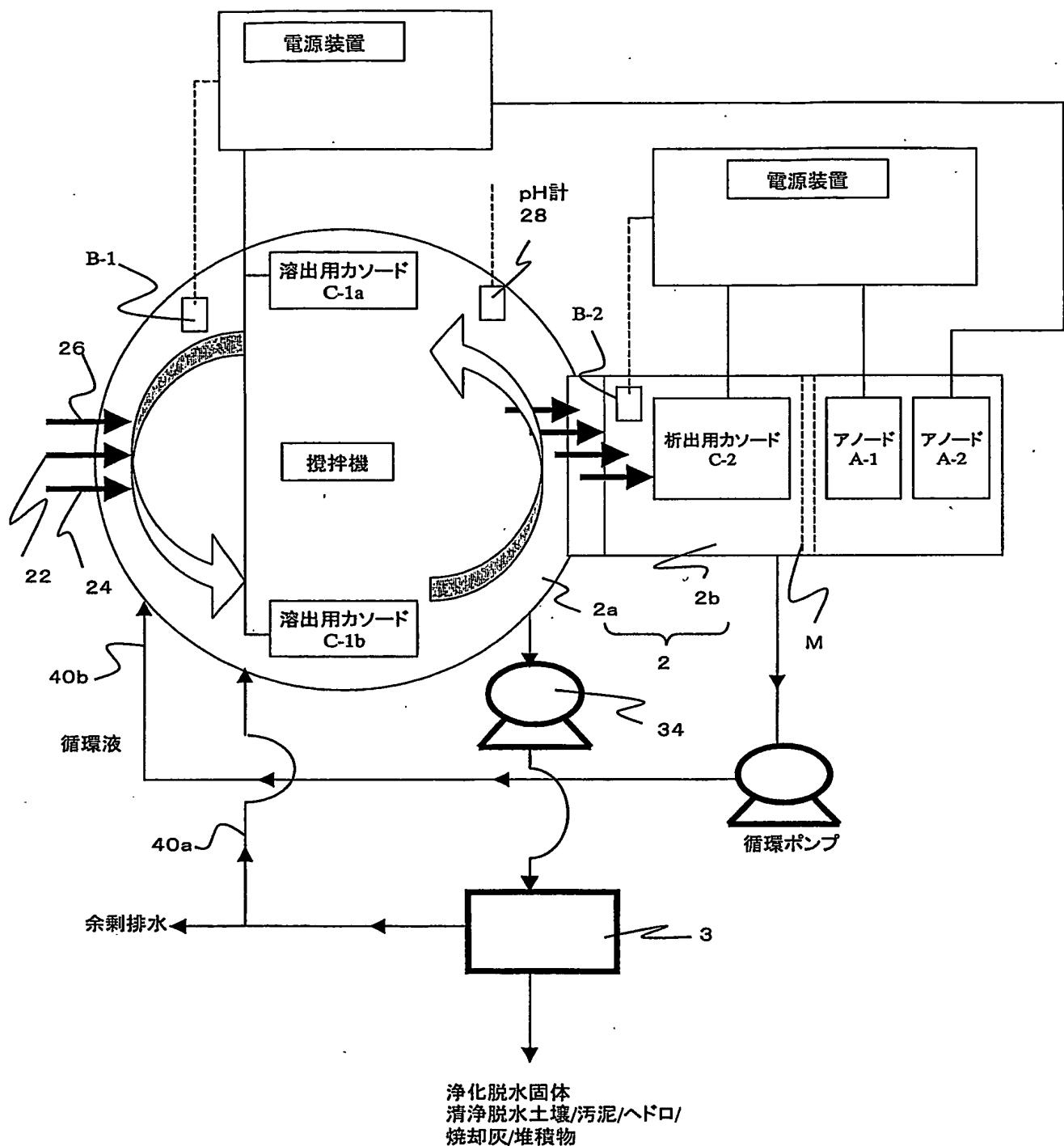


[図4]

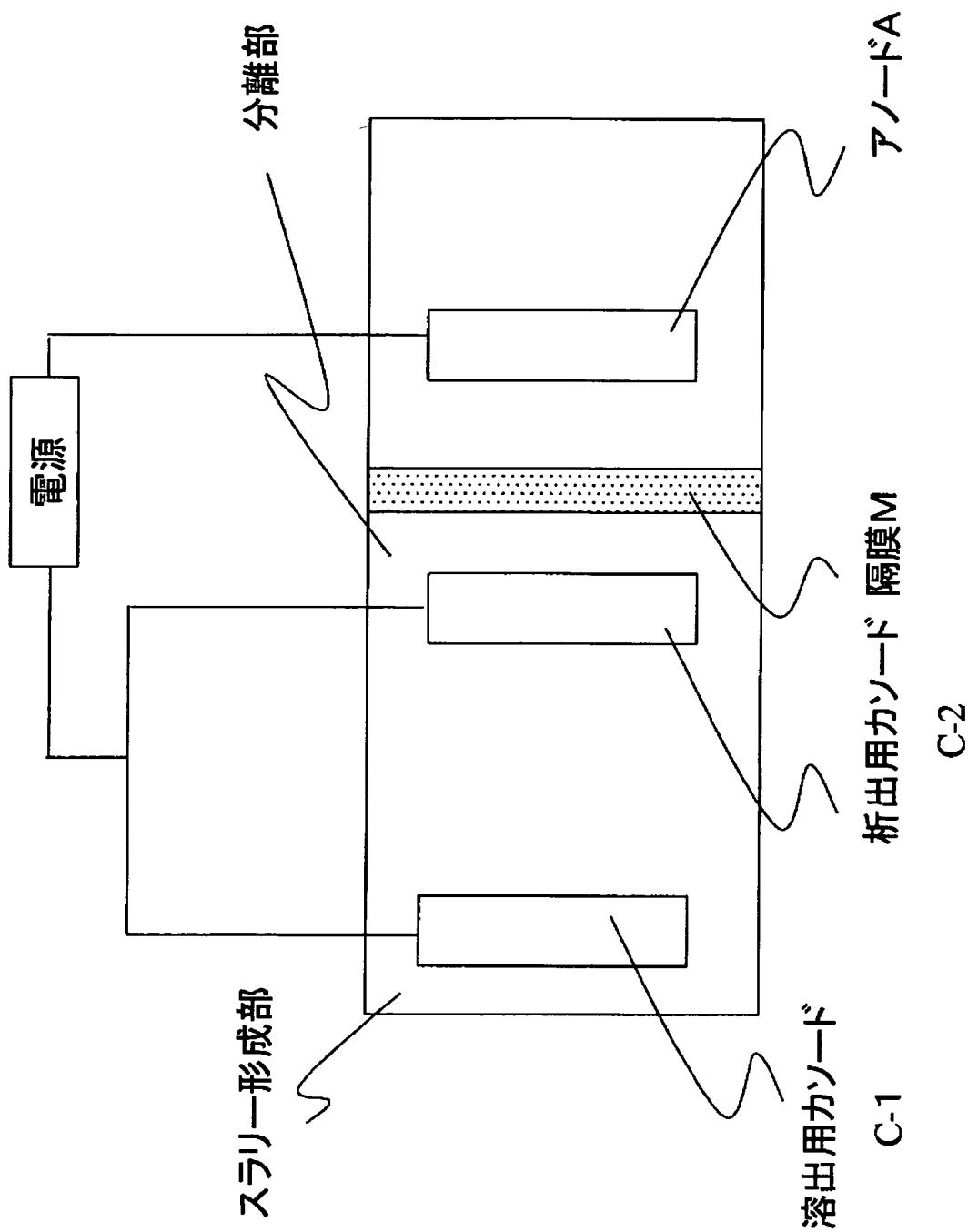


〔図5〕

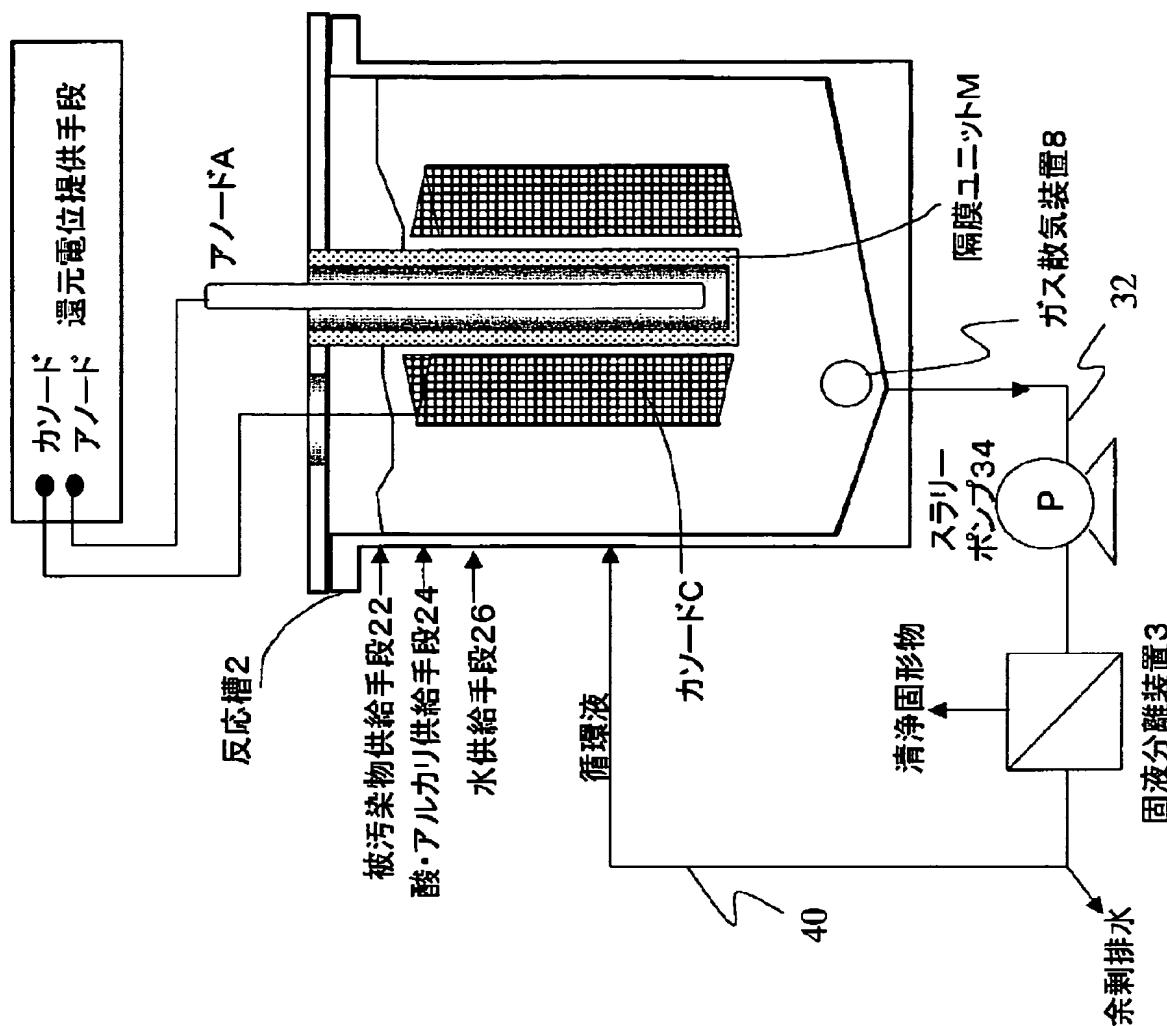
浄化装置100A



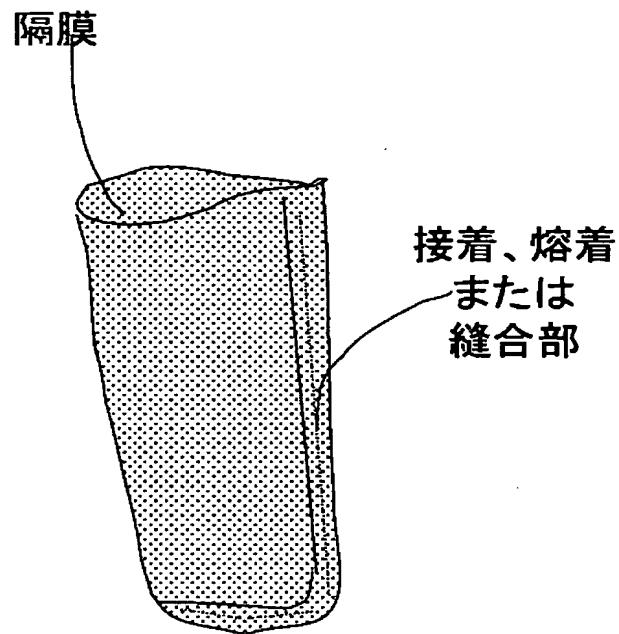
[図6]



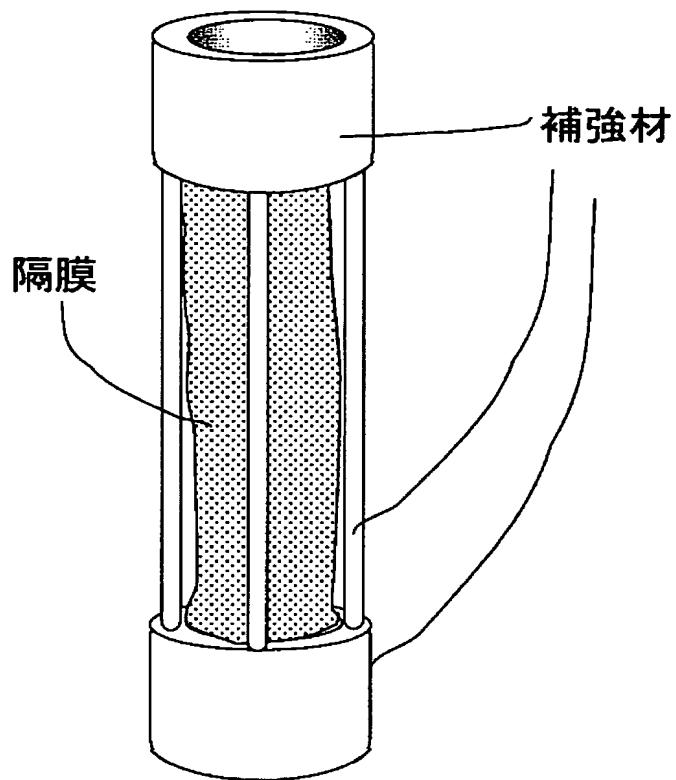
[図7]



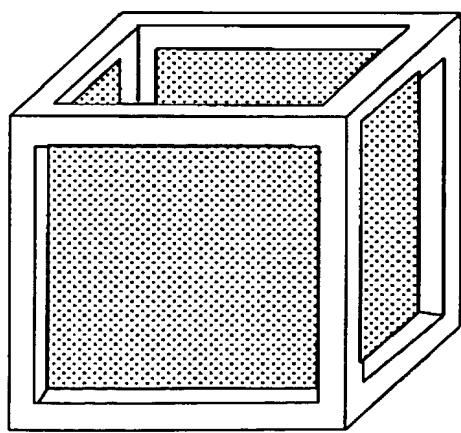
[図8]



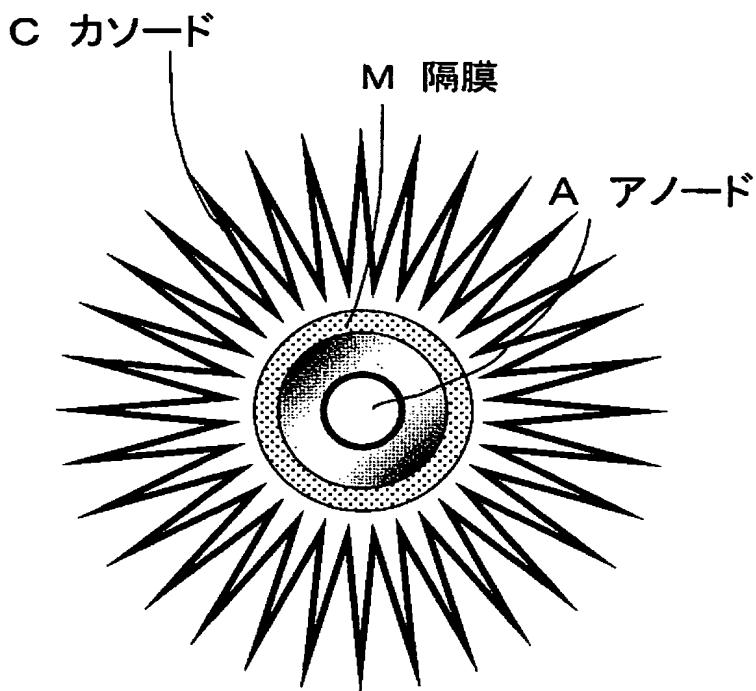
[図9]



[図10]

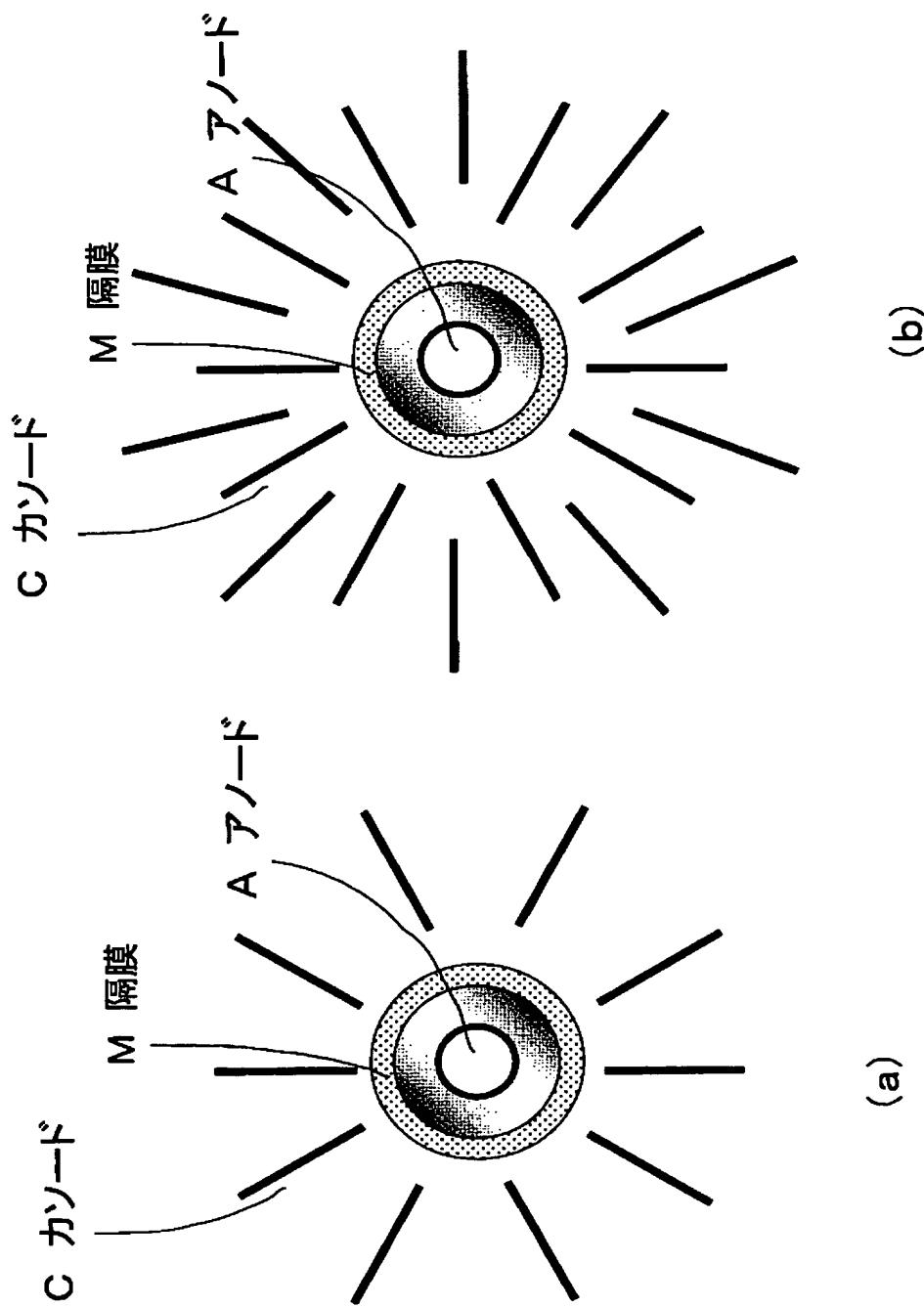


[図11]

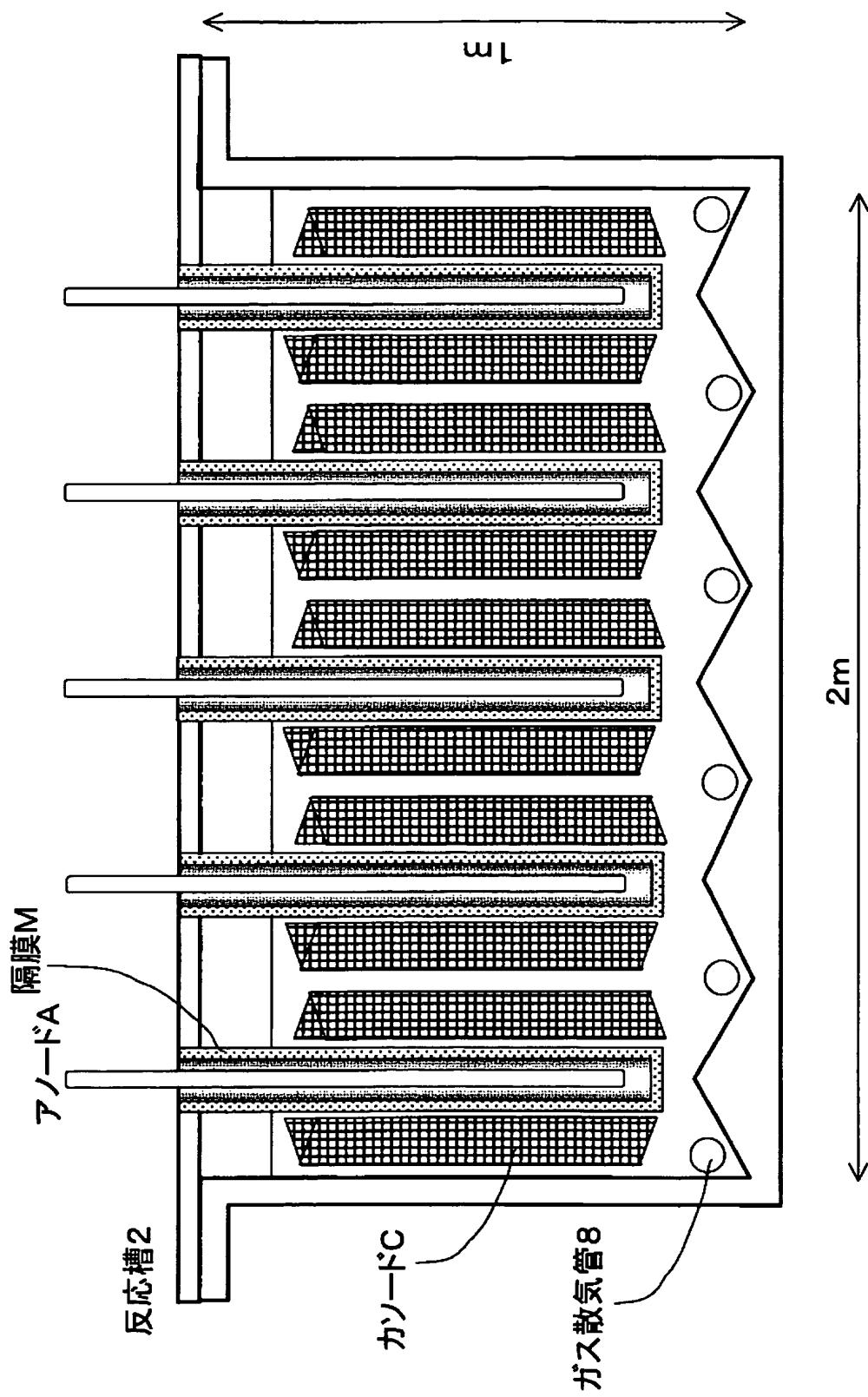


上から見た隔膜-電極ユニット
およびカソード

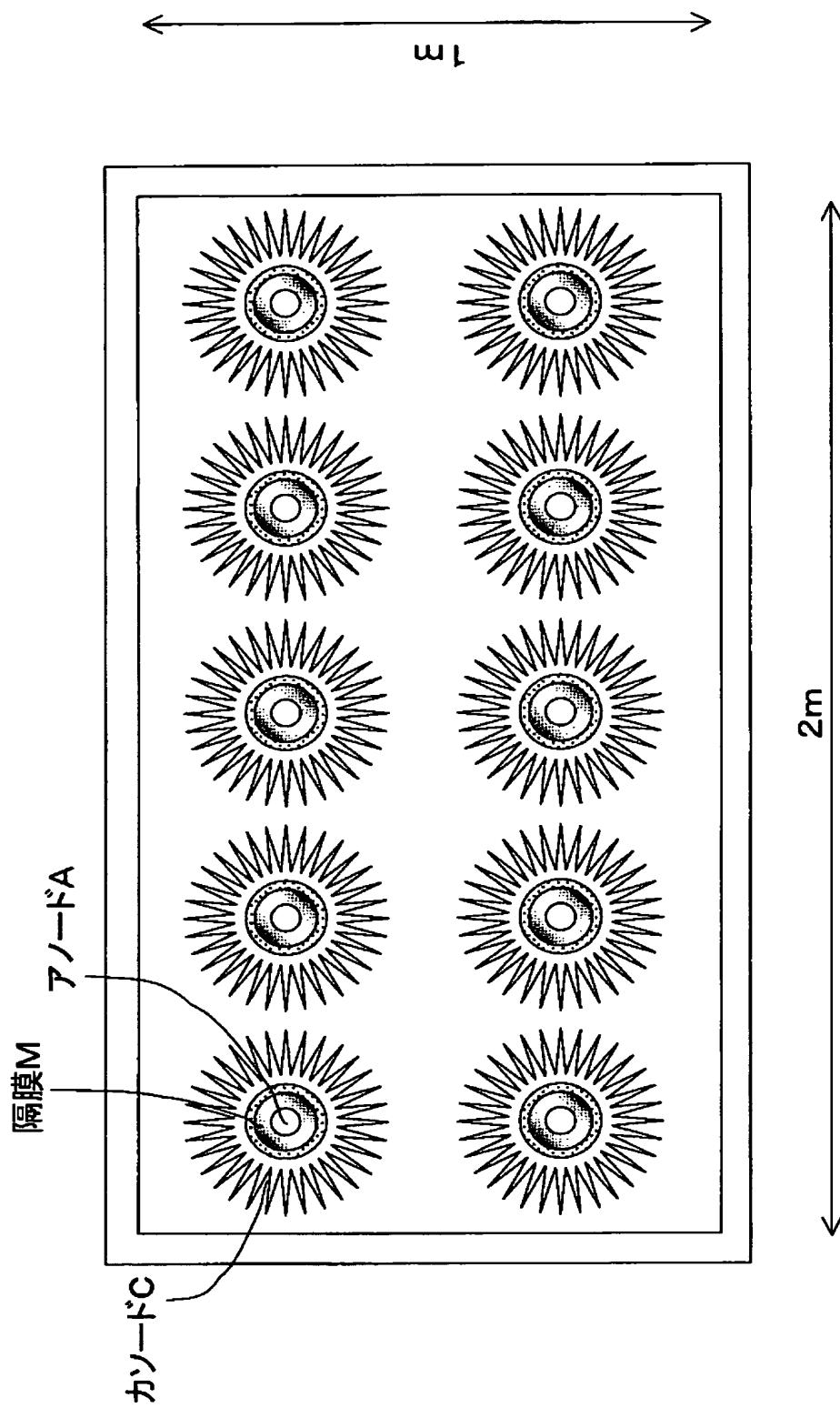
[図12]



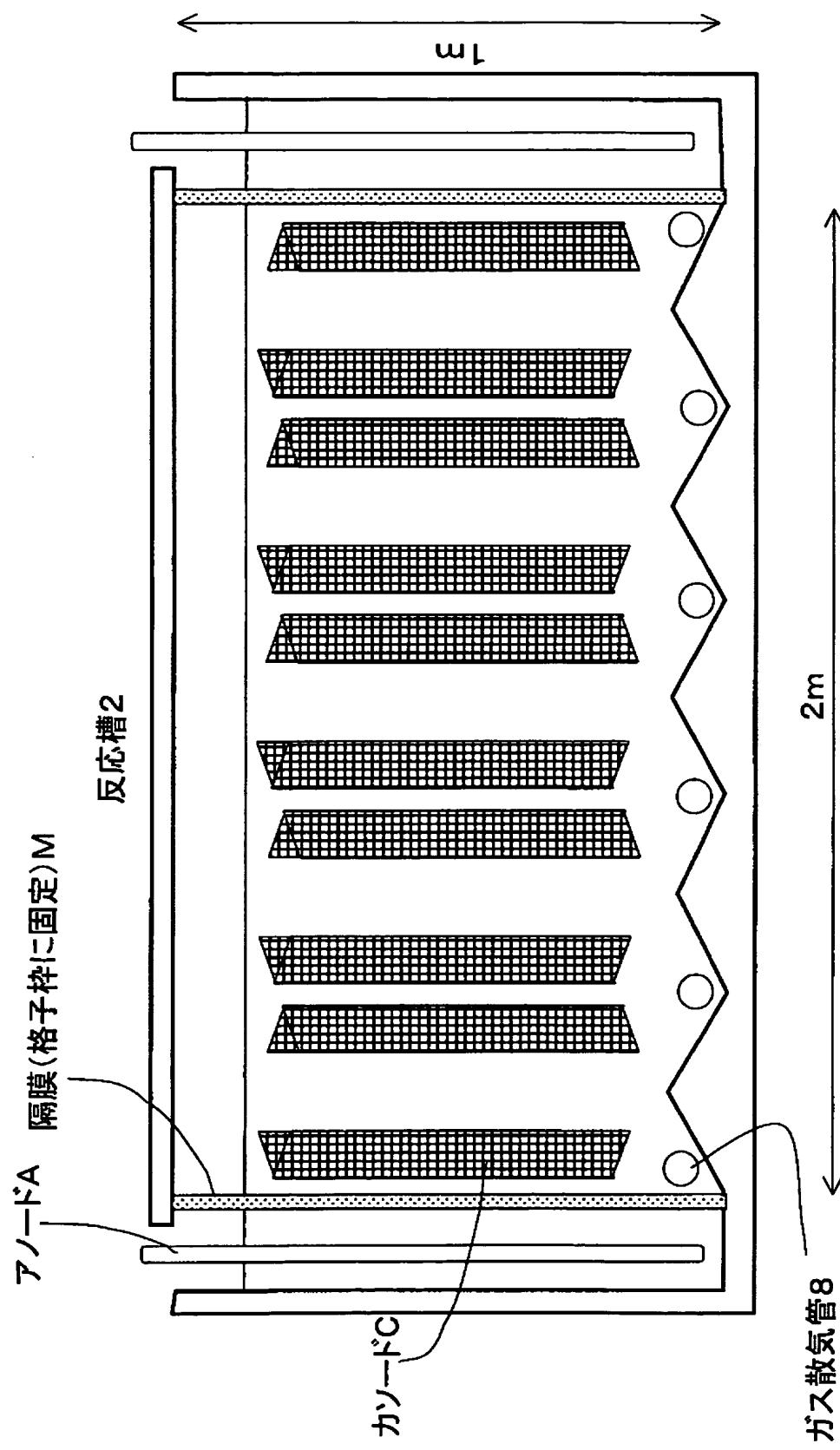
[図13]



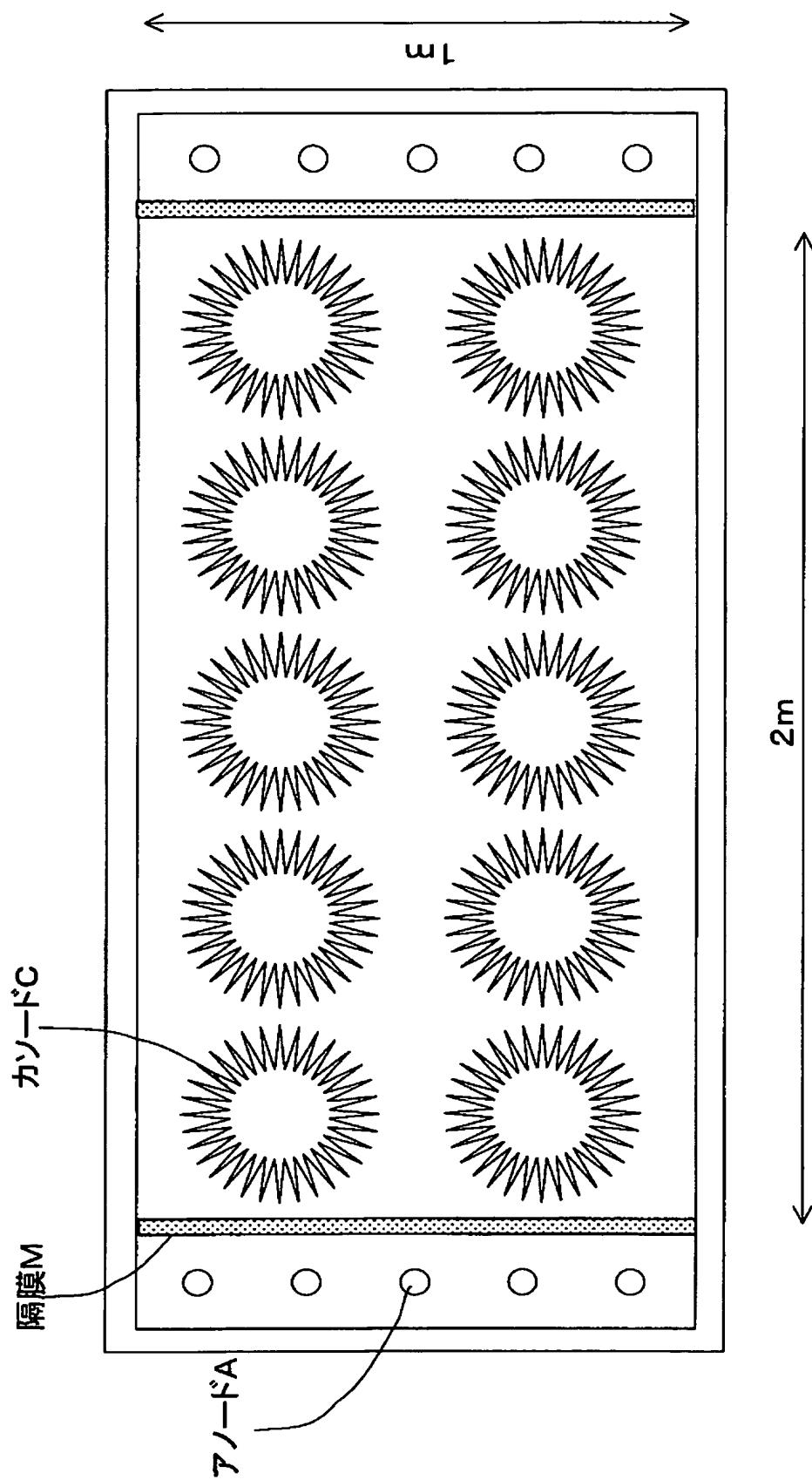
[図14]



[図15]



[図16]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015032

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B09B3/00, 5/00, B09C1/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B09B3/00, 5/00, B09C1/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-140819 A (Maeda Corp.), 23 May, 2000 (23.05.00), Column 2, lines 20 to 37; Figs. 2, 3 (Family: none)	1-33
A	US 5656140 A (Chamberlain Ltd. Inc.), 12 August, 1997 (12.08.97), Figs. 1 to 3; column 3, line 23 to column 6, line 28 (Family: none)	1-33
A	JP 9-122626 A (The Japan Steel Works, Ltd.), 13 May, 1997 (13.05.97), Column 2, lines 30 to 35; Fig. 1 (Family: none)	1-33

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 November, 2004 (09.11.04)

Date of mailing of the international search report
22 November, 2004 (22.11.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' B09B3/00, 5/00, B09C1/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' B09B3/00, 5/00, B09C1/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996
日本国公開実用新案公報	1971-2004
日本国登録実用新案公報	1994-2004
日本国実用新案登録公報	1996-2004

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-140819 A (前田建設工業株式会社) 2000.05.23 2欄20-37行, 図2,3 (ファミリーなし)	1-33
A	US 5656140 A (Chamberlain Ltd Inc) 1997.08.12 Fig1-3,3欄23行-6欄28行 (ファミリーなし)	1-33
A	JP 9-122626 A (株式会社日本製鋼所) 1997.05.13 2欄30-35行, 図1 (ファミリーなし)	1-33

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09.11.2004

国際調査報告の発送日

22.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

加藤 幹

4D 2928

電話番号 03-3581-1101 内線 3420